

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**KELVIN GRAEFF DE OLIVEIRA**

**DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM EFLUENTE DE BENEFICIAMENTO  
DO LEITE POR OZONIZAÇÃO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2019**

**KELVIN GRAEFF DE OLIVEIRA**

**DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM EFLUENTE DE BENEFICIAMENTO  
DO LEITE POR OZONIZAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Francisco Beltrão.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Batista de Souza

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Silvane Morés

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2019**



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Francisco Beltrão  
Curso de Engenharia Química



**TERMO DE APROVAÇÃO**  
**Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2**

**DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM EFLUENTE DE BENEFICIAMENTO  
DO LEITE POR OZONIZAÇÃO**

por

**KELVIN GRAEFF DE OLIVEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às \_\_\_\_ horas e \_\_\_\_ min, do dia \_\_\_\_ de julho de 2019, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho Aprovado ( ) ou Reprovado ( ).

\_\_\_\_\_  
Coordenador do Curso

Nome: Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin

\_\_\_\_\_  
Orientador(a)

Nome: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Batista de  
Souza

\_\_\_\_\_  
Coorientador(a) ou Membro da banca

Nome: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvane Morés

\_\_\_\_\_  
Membro da banca

Nome: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michele Di Domenico

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

À minha querida mãe, por todo  
seu amor, apoio e paciência.

## RESUMO

A água, além de ser essencial à todas as espécies vivas, é considerada como um solvente universal, utilizada em inúmeros processos industriais. Seu elevado consumo gera preocupação quanto ao seu descarte, pois líquidos originados de processos industriais, se não tratados, ocasionam grandes impactos ambientais e causa danos à comunidade em geral. O ozônio é uma das alternativas no tratamento de efluentes. Devido ao seu alto poder de oxidação, ele se mostra muito eficaz na degradação de matéria orgânica, presente em efluentes de vários ramos diferentes da indústria. Com isto em mente, este trabalho tem como objetivo estudar a eficácia da ozonização no tratamento de um efluente de uma indústria de beneficiamento de leite, utilizando a demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetro de medição. Após a coleta, o efluente foi caracterizado quanto a sua DQO e armazenado sob refrigeração. A ozonização foi realizada utilizando-se um gerador de ozônio, rotâmetros para gás, uma bomba de ar e uma coluna de borbulhamento com placa porosa. Foi proposto um planejamento experimental  $2^3$ , onde foram estudadas as variáveis tempo, volume e pH. Após análise dos dados, constatou-se que as três variáveis estudadas apresentaram-se estatisticamente significativas na remoção de DQO, com um intervalo de confiança de 95%, sendo que os pontos ótimos são o tempo de 30 min, pH 10 e volume de 30 mL, nos quais a remoção de DQO foi de 92%, que apesar de ser elevada, ainda não torna o efluente apto para descarte em corpos hídricos.

**Palavras-chave:** Ozônio; Demanda química de oxigênio; Indústria alimentícia.

## ABSTRACT

The water, besides being essential to all living species, is considered to be an universal solvent, used in numerous industrial processes. Its high consumption raises concern over its disposal, and if not treated, can lead to huge environmental impact and cause harm to the community. Ozone is one of the alternatives in the treatment of effluents. Due to its high oxidative power, it is very effective in the degradation of organic matter present in effluents from several different branches of industry. With this in mind, this work aims to study the efficacy of ozonation in the treatment of an effluent from a dairy industry, using chemical oxygen demand (COD) as a measurement parameter. After collection, the effluent was characterized by analysis of its COD, and later stored under refrigeration. The ozonation was performed using an ozone generator, gas flowmeters, an air pump and a bubble column with porous plate. An experimental design  $2^3$  was proposed, where the variables time, volume and pH were studied. After data analysis, it was verified that the three studied variables presented statistical significance in the removal of COD, with a 95% confidence interval, with the optimal points being the time of 30 min, pH 10 and volume of 30 mL, in which the COD removal was 92%, which despite being high, does not make the effluent suitable for disposal in water bodies.

**Keywords:** Ozone; Chemical oxygen demand; Food industry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Reações entre ozônio e compostos orgânicos em solução aquosa	17
Figura 2 – Princípio de geração do O <sub>3</sub>	18
Figura 3 – Sistema de ozonização	22
Figura 4 – Representação esquemática do sistema de ozonização	23
Figura 5 – Sistema de determinação da concentração de ozônio em fase gasosa	24
Figura 6 - Dados experimentais e ajuste da equação para dados de concentração de ozônio em fase gasosa em pH 2	34
Figura 7 - Dados experimentais e ajuste da equação para dados de concentração de ozônio em fase gasosa em pH 7	34
Figura 8 – Dados experimentais e ajuste da equação para dados de concentração de ozônio em fase gasosa em pH 10	35
Figura 9 – Relação entre variáveis de entrada e a variável resposta	38
Figura 10 - Relação das variáveis tempo e volume com a remoção	39
Figura 11 - Relação das variáveis tempo e pH com a remoção	39
Figura 12 – Relação das variáveis volume e pH com a remoção	40
Figura 13 – Dados da cinética de degradação	42
Figura 14 - Dados experimentais e ajuste do modelo cinético de ordem zero	42
Figura 15 - Dados experimentais e ajuste do modelo cinético de ordem um	43
Figura 16 – Dados experimentais e ajuste do modelo cinético de ordem dois	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potenciais de oxidação de compostos oxidantes	16
Tabela 2 – Planejamento experimental 2 <sup>3</sup>	28
Tabela 3 – Volumes dos reagentes para construção da curva de calibração	29
Tabela 4 – Resultados dos experimentos de determinação de ozônio na fase gasosa	31
Tabela 5 – Concentrações de ozônio em pH 2	32
Tabela 6 - Concentrações de ozônio em pH 7	32
Tabela 7 - Concentrações de ozônio em pH 10	33
Tabela 8 – Dados experimentais ajustados na equação 18	33
Tabela 9 – Resultados do planejamento experimental	36
Tabela 10 – Dados para determinação da cinética de degradação	41
Tabela 11 – Dados dos ajustes dos modelos cinéticos	44

## LISTA DE ABREVIATURAS

$C_A$	Concentração do componente A
$C_{A0}$	Concentração do componente A no instante inicial
DQO	Demanda química de oxigênio
POA	Processo oxidativo avançado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>12</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>15</b>
3.1	CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE	15
3.2	OZONIZAÇÃO	15
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	19
3.4	APLICAÇÃO DE OZÔNIO EM EFLUENTES REAIS	19
3.5	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	20
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>22</b>
4.1	COLETA E ARMAZENAMENTO DO EFLUENTE	22
4.2	SISTEMA DE OZONIZAÇÃO	22
4.3	DETERMINAÇÃO DE OZÔNIO NA FASE GASOSA	24
4.4	DETERMINAÇÃO DE OZÔNIO RESIDUAL	25
4.5	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO OZÔNIO DA FASE GASOSA PARA A FASE LÍQUIDA ( $K_La$ )	25
4.6	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	27
4.7	DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	28
4.8	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	29
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>31</b>
5.1	DETERMINAÇÃO DE OZÔNIO NA FASE GASOSA	31
5.2	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO OZÔNIO ( $K_La$ )	31
5.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	36
5.4	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	41
5.5	CUSTO DE IMPLANTAÇÃO	44
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>46</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>47</b>
	<b>APÊNDICE A - Determinação da concentração de Ozônio no gás pelo Método Iodométrico</b>	<b>50</b>

**APÊNDICE B - Determinação de Ozônio Residual pelo Método  
Colorimétrico Índigo 52**

**APÊNDICE C - Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)  
pelo Método Colorimétrico de Refluxo Fechado 54**

## 1 INTRODUÇÃO

Em vários países, a poluição ambiental tem sido apontada como um dos maiores problemas a serem combatidos e, em particular, a contaminação de corpos d'água, que vem aumentando progressivamente como consequência da industrialização e do crescimento populacional (SILVA et al., 2018).

Indústrias de beneficiamento de leite utilizam, em vários de seus processos, grandes quantidades de água e, como consequência, geram grandes quantidades de resíduos líquidos. Estima-se que a quantidade de efluente gerado está entre 2,5 (SLAVOV, 2017) e 5 (MATOS et al., 2011) vezes maior que a quantidade de leite processado. A quantidade e características do efluente dependem de vários fatores, como tamanho da indústria, tecnologias aplicadas, produtos gerados, entre outros.

Tratamentos com base em processos biológicos (microorganismos) são os mais utilizados para remoção de resíduos orgânicos em efluentes aquosos, devido aos seus baixos custos e à facilidade de aplicação em grandes volumes. Entretanto, estes processos são pouco eficientes na remoção e degradação de compostos recalcitrantes (BERTAZZOLI et al., 2002; GUIMARÃES et al. 2010). Além disso, a digestão biológica pode ser afetada negativamente por oscilações de carga orgânica e de pH, atrapalhando sistemas metabólicos já estabelecidos (BERTAZZOLI et al., 2002; VILLA et al. 2017).

Com o intuito de complementar o tratamento de efluentes de beneficiamento de leite, processos oxidativos avançados (POAs) estão sendo amplamente estudados. Devido a sua menor seletividade e diminuição na produção de lodo, os POAs mostram grande potencial como tratamento alternativo. Estes processos têm como característica a geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que são capazes de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos, levando a produtos inorgânicos, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (OLIVEIRA e LEÃO, 2009).

Processos oxidativos avançados apresentam como principal desvantagem o alto investimento e custo de operação. Covinich et al. (2014) afirmam que a combinação de POAs com processos químicos e biológicos resultam em alternativas mais economicamente viáveis.

Entre os POAs aplicados na indústria, o gás ozônio chama atenção devido ao seu alto potencial eletroquímico ( $E^0 = 2,07 \text{ V}$ ), que quando em meio básico leva à

formação de radicais hidroxila, que por sua vez possuem potencial de oxidação ainda maior ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ) e tende a ser menos seletivo na degradação de compostos orgânicos (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

Levando em conta a legislação sobre tratamento de efluentes e a viabilidade econômica do sistema, neste trabalho, foi estudada a aplicação da ozonização no tratamento de um efluente de beneficiamento de leite, visando um processo econômico que atenda as especificações para lançamento deste resíduo em corpos d'água.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a eficiência de remoção de compostos orgânicos do efluente de uma indústria de beneficiamento de leite, por meio do processo de ozonização, variando parâmetros experimentais de pH, volume de efluente e tempo do processo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Montagem do sistema de ozonização;
- Avaliar a transferência de ozônio da fase gasosa para a água em diferentes pHs;
- Realizar ensaios experimentais de ozonização, variando parâmetros de operação;
- Avaliar a remoção de DQO (demanda química de oxigênio) em diferentes combinações de parâmetros;
- Determinar combinação ótima de parâmetros por meio de planejamento experimental;
- Realizar experimentos de cinética de degradação e ajustar dados em modelos teóricos;
- Definir se após o tratamento por ozonização, o efluente está apto para descarte.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE

Indústrias de beneficiamento de leite geram grandes volumes de efluentes que, para evitar problemas de poluição ambiental, precisam ser adequadamente tratados. Estima-se que a quantidade de efluente gerado é entre 2,5 e 5 vezes maior que a quantidade de leite processado (SLAVOV, 2017; MATOS et al. 2011).

Estes efluentes são originários de várias partes diferentes da indústria de beneficiamento de leite e não são descartados simultaneamente, o que causa grandes flutuações em suas propriedades. Apesar das variações na composição, que dependem grandemente do produto gerado e das condições de operação, os efluentes em geral apresentam elevada temperatura, elevada carga orgânica, cor, turbidez e sólidos suspensos (SLAVOV, 2017).

Efluentes de beneficiamento de leite podem incluir: restos de leite (estragado ou não), subprodutos do leite (soro de leite, coalhada), restos de culturas microbiológicas, contaminantes provenientes da lavagem dos equipamentos e vários aditivos adicionados na produção (SLAVOV, 2017).

O leite em características comuns possui um pH neutro, ou seja, aproximadamente entre 6,7 e 7. Entretanto, os efluentes das indústrias de laticínios não apresentam esta característica, visto que nos processos de limpeza são utilizadas soluções ácidas e alcalinas, resultando em grandes variações no pH, entre 2,0 e 12,0 (HENARES, 2015).

Geralmente, os efluentes das indústrias de beneficiamento de leite passam por tratamentos biológicos. Entre os sistemas mais utilizados estão: filtros biológicos, digestão anaeróbia, lodos ativados e lagoas de estabilização (HENARES, 2015).

#### 3.2 OZONIZAÇÃO

O ozônio ( $O_3$ ) é uma das formas alotrópicas do oxigênio, muito menos estável que o gás oxigênio ( $O_2$ ), com um tempo de meia-vida de 12 horas em condições normais de temperatura e pressão, sendo este tempo muito menor em solução aquosa. O ozônio possui um alto potencial de oxidação, sendo excedido

somente pelo flúor e pelo radical hidroxila, como mostrado na Tabela 1. O ozônio é um gás de tonalidade azul, com odor extremamente pungente e densidade ligeiramente maior que o ar (2,14 g/L a 0°C) (RODRIGUES, 2004).

Tabela 1: Potenciais de oxidação de compostos oxidantes

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Radical $\bullet\text{OH}$	2,80
Flúor	2,87
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36

Fonte: Adaptado de Souza (2009); Rodrigues (2004).

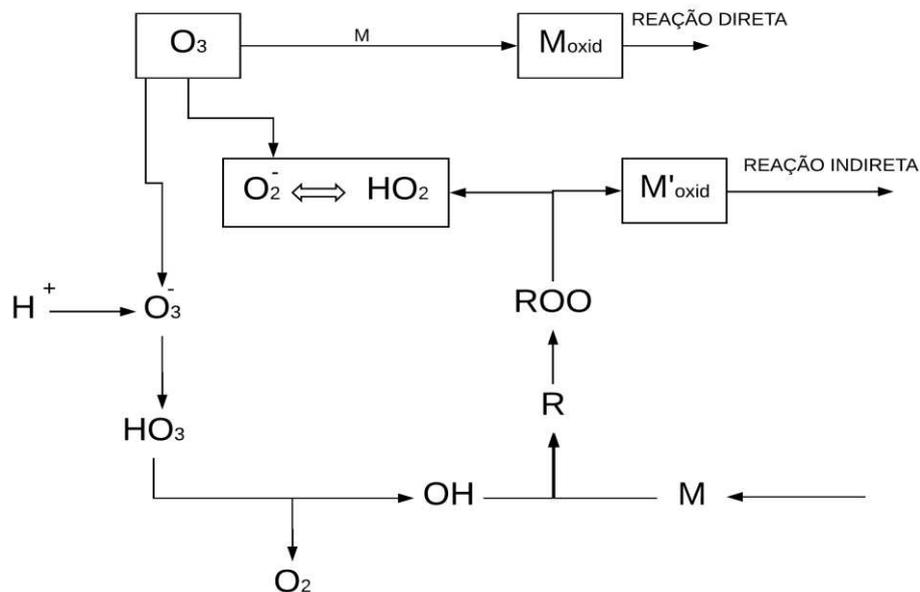
Em solução aquosa, o ozônio pode reagir das seguintes maneiras (SOUZA, 2009):

- Reação direta com solutos;
- Formação de oxidantes secundários a partir da reação com a água ou íons  $\text{H}^+$  ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{OH}_2$ );
- Formação de outros oxidantes secundários, a partir da reação do ozônio com solutos.

As reações citadas, bem como reações envolvendo oxidantes secundários com outros compostos presentes na solução, podem ou não ocorrer ao mesmo tempo, dependendo das condições presentes no sistema. Na Figura 1, estão apresentados de forma esquemática os mecanismos de reação do ozônio com compostos orgânicos em solução aquosa.

A reação direta do ozônio com os compostos orgânicos é lenta e altamente seletiva, ocorrendo principalmente em meio ácido, e na presença de compostos que têm facilidade em se oxidar. Já a reação indireta por meio dos oxidantes secundários ocorre fácil e rapidamente, entretanto, possui baixa ou nenhuma seletividade. A via indireta de reação ocorre principalmente em meio alcalino, e com solutos com baixo potencial de redução (SOUZA, 2009).

Figura 1: Reações entre o ozônio e compostos orgânicos em solução aquosa



M - Compostos orgânicos na água

Fonte: Adaptado de Morais, (2006).

Nos quadros 1 e 2 são apresentadas as vantagens e desvantagens da utilização de ozônio no tratamento de efluentes, respectivamente.

Quadro 1: Vantagens da utilização do ozônio no tratamento de efluentes

- Elimina bactérias e vírus;
- Oxida substâncias como ferro e enxofre, de forma a torná-los suscetíveis à filtração;
- Não gera resíduos e odores;
- Converte-se por completo em gás oxigênio, não deixando traços no efluente;
- Age como microfloculante, auxiliando na remoção de minerais como ferro e manganês;
- Pode ser gerado na própria indústria, utilizando ar/oxigênio e energia;
- Não são necessários manuseio e armazenamento de produtos químicos.

Fonte: Adaptado de Bajpai (2017).

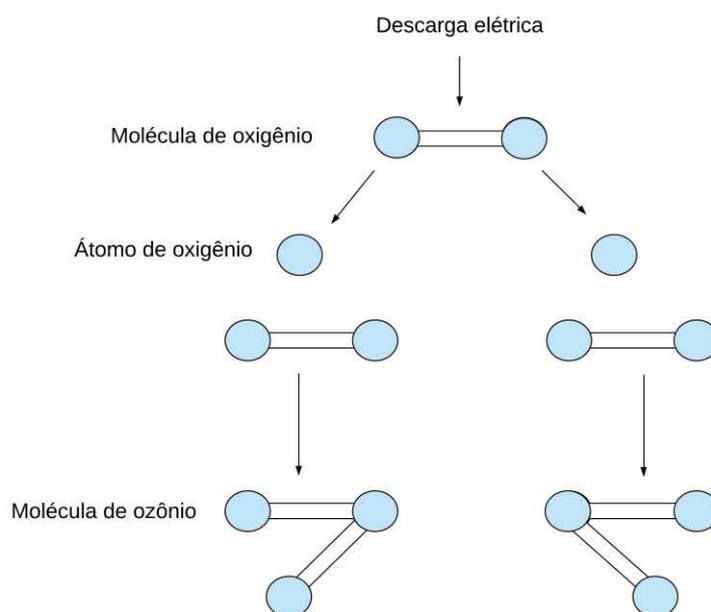
Quadro 2: Desvantagens da utilização do ozônio no tratamento de efluentes

- Requer energia elétrica, o que pode custar caro;
- Não remove sais minerais dissolvidos;
- Pode produzir subprodutos, como o bromato, que são fatores de risco à saúde se não controlados.

Fonte: Adaptado de Bajpai (2017).

O ozônio pode ser gerado pelo efeito corona, que consiste na ionização do ar ou oxigênio em um tubo de inox, chamado de reator de ozônio. Neste reator, aplica-se uma descarga elétrica pulsante de alta tensão, que resulta na quebra de moléculas de oxigênio (SCHIAVON, 2012). Na Figura 2, está representada esquematicamente a geração do  $O_3$ .

O ozônio produzido para fins de oxidação é produzido a partir de ar, com concentrações entre 1% e 2% mássico de ozônio. Ozônio também pode ser produzido a partir de gás oxigênio, atingindo concentrações de ozônio entre 2% e 8% mássico. O ozônio é extremamente reativo e altamente instável, o que dificulta o seu transporte e armazenamento. Devido a isso, o ozônio é sempre gerado no local de aplicação, para uso imediato (BAJPAI, 2017; RODRIGUES, 2004).

Figura 2: Princípio de geração do  $O_3$ 

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2004).

### 3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Em POAs, os radicais hidroxila reagem com vários compostos reduzidos e isto dá início a uma cadeia de reações de oxidação. Estas reações continuam até que os produtos formados sejam termodinamicamente estáveis, geralmente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Entretanto, nem sempre isso será possível, pois são necessárias grandes quantidades de energia e reagentes para haver mineralização completa (BIJAN e MOHSENI, 2005; KOMMINENI et al., 2008).

POAs são capazes de realizar mineralização total e transformar até compostos de grande massa molecular em substâncias inorgânicas, ou realizar mineralização parcial e transformar estes compostos em substâncias mais biodegradáveis (COVINICH et al., 2014). Três níveis de degradação foram definidos por SILVA e JARDIM (2006):

1. Degradação primária: causa mudança estrutural no composto, e os torna mais suscetível à degradação por outros processos, como tratamento biológico, adsorção, entre outros;
2. Degradação aceitável: envolve a decomposição dos compostos e reduz sua toxicidade; e
3. Degradação completa: envolve a mineralização total dos compostos orgânicos.

### 3.4 APLICAÇÃO DO OZÔNIO EM EFLUENTES REAIS

O ozônio é amplamente aplicado em vários processos onde suas propriedades de oxidação são úteis, incluindo no tratamento de água para consumo, tratamento de efluentes industriais com alto teor de matéria orgânica, tratamento de chorume e lixívia, processos de lavagem e desinfecção de frutas, processo de branqueamento, entre outros (ORNELAS e AISSE, 2014).

O processo de ozonização tem se mostrado bastante eficiente na descoloração de efluentes. Estudos apontam que a ozonização mostra-se muito eficiente na redução da cor, DQO, e turbidez, adequando o efluente dentro dos limites estabelecidos pela legislação (HASSEMER e SENS, 2002).

Almeida (2004) aponta que a aplicação da ozonização se mostra bastante eficiente na oxidação de compostos refratários, na diminuição da toxicidade e no aumento da biodegradabilidade de efluentes. Por meio de reações diretas e indiretas, o ozônio converte compostos orgânicos de alto peso molecular em compostos orgânicos de baixo peso molecular e em compostos inorgânicos. Além disso, o sistema de ozonização não gera resíduos sólidos e é de fácil instalação e operação, tornando sua aplicação ainda mais atrativa.

Segundo Beltrame (2000), a grande desvantagem dos sistemas de ozonização é a toxicidade dos produtos formados. Muitas moléculas orgânicas possuem N, Cl e/ou S, e a oxidação destas moléculas pode gerar novas moléculas mais tóxicas que as originais. Outra desvantagem é o alto custo. Segundo Rodrigues (2004), embora o custo de produção de ozônio tenha diminuído no decorrer dos anos, a ozonização ainda é um processo de alto custo.

### 3.5 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

A palavra “cinética”, do grego *kinesis*, significa movimento. Cinética química é o nome dado ao ramo da ciência em que é estudada a velocidade com o qual as reações químicas ocorrem, os fatores que as influenciam, além de descrever as características dessas reações na forma de modelos matemáticos (HOUSE, 2007; Pedro, 2009).

As reações irreversíveis têm sua cinética calculada por meio da Equação 1 (LEVENSPIEL, 2000).

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha \quad (1)$$

quando:

$r_A$  = Velocidade de reação em função do reagente A;

$C_A$  = Concentração do reagente A em determinado instante;

$t$  = tempo;

$k$  = constante cinética de reação;

$\alpha$  = ordem de reação.

Esta equação pode ser resolvida por meio da integração entre os limites de tempo  $t_0$  (tempo  $t = 0$ ) e  $t$  (tempo qualquer ao longo da reação), e os limites de concentração de  $C_{A0}$  (concentração de A no instante  $t = 0$ ) e  $C_A$  (concentração de A em qualquer instante da reação).

Dentro deste contexto, a cinética de degradação visa estudar a velocidade de degradação de um ou mais solutos presentes na solução se degradam.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 COLETA E ARMAZENAMENTO DO EFLUENTE

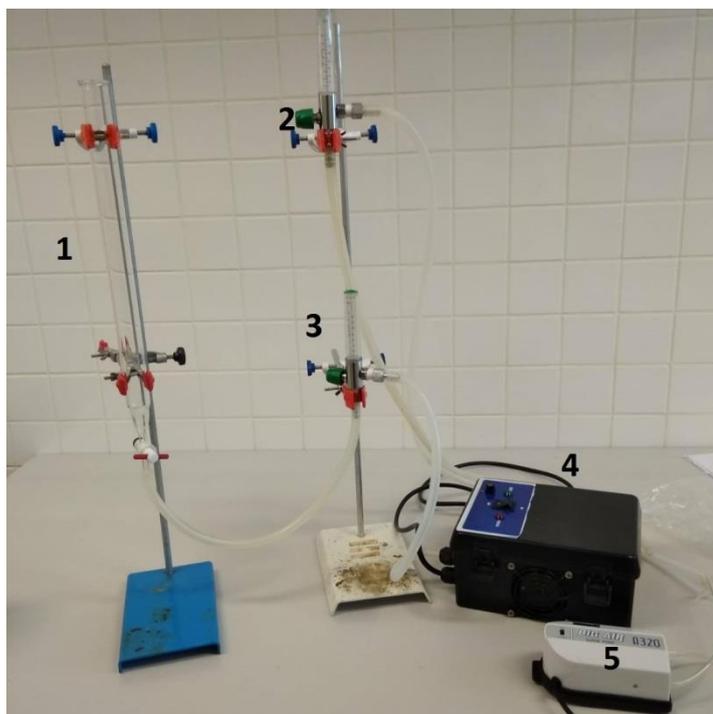
Um volume de 10 litros de efluente foi coletado de forma pontual em uma usina de beneficiamento de leite, na cidade de Francisco Beltrão, localizada na região sudoeste do estado do Paraná. O efluente bruto foi coletado na saída do processo, antes de passar por qualquer tipo de tratamento.

Após coleta, o efluente foi levado para o câmpus da UTFPR-FB, onde foi mantido sob refrigeração para conservar suas propriedades. Todo o volume de efluente foi descongelado antes do seu uso em experimentos em laboratório.

### 4.2 SISTEMA DE OZONIZAÇÃO

Neste trabalho, o sistema de ozonização foi composto de: Bomba de ar, dois rotômetros para gás, um gerador de ozônio, coluna cromatográfica de vidro e mangueiras de silicone. Na Figura 3, é mostrado o sistema de ozonização.

Figura 3: Sistema de ozonização

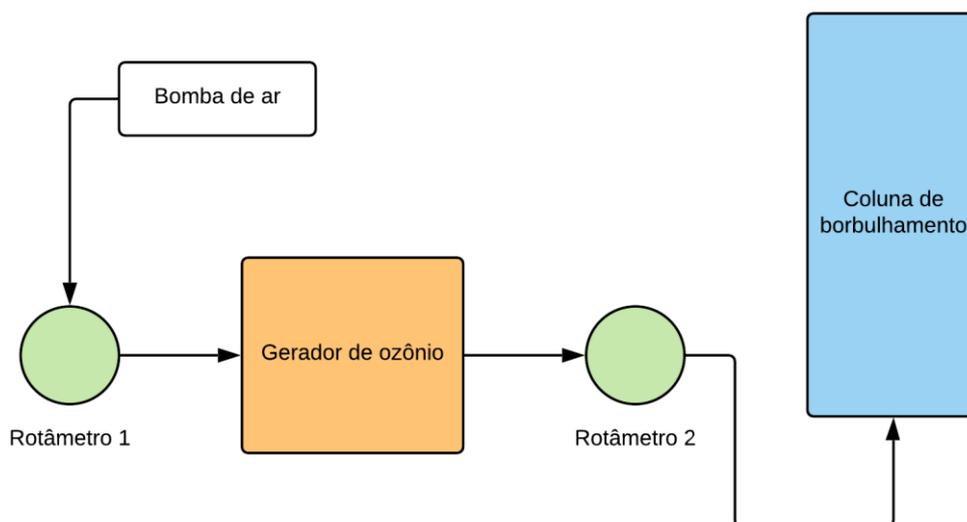


Fonte: Autoria própria (2019).

Na qual: 1 – coluna cromatográfica; 2 e 3 – rotômetros de gás; 4 – gerador de ozônio, e; 5 – bomba de ar.

Na figura 4, está esquematizado o sistema de ozonização completo.

Figura 4: Representação esquemática do sistema de ozonização



Fonte: Autoria própria (2019).

Neste sistema, a bomba de ar alimenta o gerador de ozônio, onde as moléculas de oxigênio do ar são transformadas em ozônio, conforme a Equação 2.



A transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida ocorreu na coluna cromatográfica, que agiu como um reator batelada. O gás foi alimentado na coluna pela parte inferior por meio de uma mangueira de silicone, então, o gás passava por uma placa porosa e entrava em contato com a fase líquida.

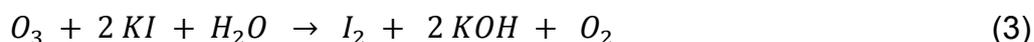
Em todos os experimentos, foi estabelecida uma vazão de gás de 1 L/min no rotâmetro de saída do ozonizador.

### 4.3 DETERMINAÇÃO DE OZÔNIO NA FASE GASOSA

A concentração de ozônio sendo gerada pelo ozonizador foi determinada pelo método iodométrico (APHA, 2017), apresentado no Apêndice A.

A corrente gasosa que deixou o gerador de ozônio foi borbulhada em soluções de KI 20 g/L, em dois frascos Drechsel ligados em série.

A reação de determinação da quantidade de ozônio presente em corrente gasosa consiste na liberação do iodo da solução de iodeto de potássio. Nesta reação, o ozônio oxida o iodeto de potássio, gerando  $I_2$ , conforme a Equação 3 (MAXWELL).



Na figura 5, apresenta-se o sistema de determinação da concentração do ozônio em fase gasosa.

Figura 5: Sistema de determinação da concentração de ozônio em fase gasosa



Fonte: Autoria própria (2019).

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DE OZÔNIO RESIDUAL

A quantidade de massa de ozônio transferida da fase gasosa para a fase líquida foi determinado por meio do método colorimétrico Índigo, descrito no Apêndice B.

Os experimentos foram realizados na coluna de borbulhamento. Foram feitos experimentos com água destilada nos pHs de 2, 7 e 10, a fim de avaliar a influência deste parâmetro na transferência de massa de ozônio. Amostras foram coletadas em determinados intervalos de tempo, até que se foi observado uma estabilização na concentração de ozônio na água.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO OZÔNIO DA FASE GASOSA PARA A FASE LÍQUIDA ( $K_L a$ )

A fim de se determinar o coeficiente de transferência de massa do ozônio ( $K_L a$ ), calculou-se o balanço de massa da fase líquida, descrito pela Equação 4.

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a C_L^{sat} - K_L a C_L - K_d C_L \quad (4)$$

quando:

$K_L a$  = coeficiente de transferência de massa para a fase líquida ( $\text{min}^{-1}$ );

$C_L^{sat}$  = concentração de saturação do ozônio no líquido (mg/L);

$C_L$  = concentração de ozônio na solução (mg/L);

$K_d$  = constante de decomposição do ozônio ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo de ozonização (min).

Realizando os cálculos para obter a equação de ajuste para determinação do  $K_L a$ , conforme feito por Souza (2009), tem-se:

$$\frac{dC_L}{dt} = -C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat} \quad (5)$$

$$\frac{dC_L}{-C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}} = dt \quad (6)$$

$$u = -C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat} \quad (7)$$

$$du = -(K_L a + K_d)dC_L \quad (8)$$

$$dC_L = \frac{-du}{(K_L a + K_d)} \quad (9)$$

$$\frac{-du}{(K_L a + K_d)u} = dt \quad (10)$$

$$\int \frac{-du}{(K_L a + K_d)u} = \int dt \quad (11)$$

$$\ln u = -(K_L a + K_d)t + c1 \quad (12)$$

Considerando  $t = 0 \rightarrow C_L = C_{L0}$ :

$$u = -C_{L0}(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat} \quad (13)$$

$$c1 = \ln[-C_{L0}(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}] \quad (14)$$

Substituindo as equações 13 e 14 na equação 12, obtemos:

$$\begin{aligned} \ln[-C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}] - \ln[-C_{L0}(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}] \\ = -(K_L a + K_d)t \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{-C_L(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}}{-C_{L0}(K_L a + K_d) + K_L a C_L^{sat}} = \exp[-K_L a t] \quad (16)$$

Considerando que sob condições hidrodinâmicas de pH e temperatura constantes, o  $K_d$  tende a zero, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{C_L^{sat} - C_L}{C_L^{sat} - C_{L0}} = \exp[-K_L a t] \quad (17)$$

Isolando o  $C_L$ , obtemos:

$$C_L = C_L^{sat} - (C_L^{sat} - C_{L0})\exp[-K_L a t] \quad (18)$$

Os dados experimentais foram ajustados na Equação 18 em software para geração de gráficos Origin PRO, onde os valores de  $K_L a$  para cada pH foram obtidos.

#### 4.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental  $2^3$  foi gerado em software estatístico, sendo três variáveis (pH, volume e tempo de ozonização) em dois níveis cada com ponto central. Os experimentos foram realizados em duplicata, totalizando 18 experimentos. Na tabela 2, é ilustrado o planejamento experimental.

Neste planejamento, a remoção (%) de DQO foi a variável de resposta. Esta é calculada por meio da Equação 19.

$$Remoção (\%) = \frac{DQO_i - DQO}{DQO_i} * 100 \quad (19)$$

quando:

$DQO_i$  = Demanda química de oxigênio do efluentes antes do tratamento (mg  $O_2/L$ );

$DQO$  = Demanda química de oxigênio após o tratamento (mg  $O_2/L$ ).

Tabela 2: Planejamento experimental 2<sup>3</sup>

Experimento	pH	Volume (mL)	Tempo (min)
1	2	30	10
18 (C)	6	80	20
15	10	30	30
16	2	130	30
17	10	130	30
9 (C)	6	80	20
8	10	130	30
7	2	130	30
4	10	130	10
2	10	30	10
13	10	130	10
14	2	30	30
3	2	130	10
5	2	30	30
12	2	130	10
6	10	30	30
11	10	30	10
10	2	30	10

Fonte: Autoria própria (2019).

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Neste trabalho, foi escolhida a remoção da demanda química de oxigênio do efluente como parâmetro principal de análise. Este dado foi obtido por meio do método colorimétrico de refluxo fechado (APHA, 2017). A descrição deste método é apresentada no Apêndice C.

A curva de calibração foi construída em duplicata, utilizando-se o padrão de biftalato de potássio, em um intervalo entre 0 e 600 mg O<sub>2</sub>/L, conforme a Tabela 3.

Dentro do intervalo de concentração estudado, os dados de Concentração x Absorbância mostraram um comportamento linear, conforme a equação 20. Esta equação se ajusta nos pontos com um coeficiente de correlação de 0,9936.

$$C [mg O_2/L] = 2620,6 * ABS - 126,6 \quad (20)$$

Tabela 3: Volumes dos reagentes para construção da curva de calibração

DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Solução padrão (mL)	Água destilada (mL)	Sol. Digestora (mL)	Sol. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	ABS 1	ABS 2
600	1,50	1,00	1,50	3,50	0,064	0,049
500	1,25	1,25	1,50	3,50	0,049	0,079
400	1,00	1,50	1,50	3,50	0,073	0,097
300	0,75	1,75	1,50	3,50	0,158	0,158
100	0,25	2,25	1,50	3,50	0,193	0,193
40	0,10	2,40	1,50	3,50	0,231	0,236
0	0,00	2,50	1,50	3,50	0,308	0,269

Fonte: Autoria própria (2019).

Em casos onde a DQO excedeu os 600 mg/L, foi realizada a diluição do efluente, sendo esta considerada nos cálculos.

#### 4.8 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Ao selecionar a combinação de parâmetros que melhor influencia na remoção de matéria orgânica do efluente, foi realizado um estudo da cinética de degradação dentro destes parâmetros.

Os dados cinéticos experimentais obtidos foram avaliados pelo método integral de análise de dados, conforme feito por Guimarães (2010). Os dados foram ajustados nos modelos de ordem zero (Equação 21), ordem um (Equação 22) e ordem dois (Equação 23). Estas equações são obtidas por meio da integração da equação 1, utilizando diferentes valores para a ordem de reação.

$$C_A = C_{A0} - k * t \quad (21)$$

$$\ln(C_A) = \ln(C_{A0}) - k * t \quad (22)$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k * t \quad (23)$$

quando:

$C_A$  = Concentração do composto A em qualquer instante;

$C_{A0}$  = Concentração do composto A no instante  $t = 0$ ;

$k$  = Constante cinética da reação;

$t$  = tempo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DETERMINAÇÃO DE OZÔNIO NA FASE GASOSA

O ozônio residual na fase gasosa foi medido em triplicata, conforme descrito no Apêndice A. A vazão do gás na saída do ozonizador foi mantida em 1 L/min durante todos os experimentos.

Na tabela 4, são apresentados os resultados destes experimentos.

Tabela 4: Resultados dos experimentos de determinação de ozônio na fase gasosa

Experimento	Vol. titulante (mL)	Molaridade corrigida	Tempo (min)	Concentração (mg/L)
1	6,01	0,09	10	1,298
2	6,12	0,09	10	1,322
3	6,09	0,09	10	1,315

Fonte: Autoria própria (2019).

Com isto, temos uma concentração de ozônio na fase gasosa média de  $1,312 \pm 0,01$  mg/L. Este valor é consideravelmente baixo quando comparado com dados obtidos na literatura. Souza (2009) obteve uma concentração de ozônio de 37,6 mg/L em seu sistema de ozonização, e Guimarães (2010) obteve valores até 4,3 mg/L.

Este baixo valor obtido pode ter vários motivos, entre eles: a alimentação do sistema, que foi com ar ao invés de oxigênio; a baixa vazão de gás obtida; ou a capacidade reduzida do ozonizador.

Caso fossem obtidas altas concentrações de ozônio, possivelmente obteríamos valores de remoção de DQO ainda maiores.

### 5.2 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO OZÔNIO ( $K_{La}$ )

Os experimentos de determinação do  $K_{La}$  nos pHs de 2, 7 e 10 foram realizados conforme descrito na Seção 4.5. Para cada pH, foram realizados

experimentos em duplicata. Nas tabelas 5, 6 e 7, são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 5: Concentrações de ozônio em pH 2

Tempo (min)	[O <sub>3</sub> ] 1 (mg/L)	[O <sub>3</sub> ] 2 (mg/L)	Média [O <sub>3</sub> ] (mg/L)	Desvio padrão
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,25	0,0238	0,0000	0,0053	0,0185
0,50	0,2672	0,3439	0,3056	0,0384
0,75	0,4841	0,5026	0,4934	0,0093
1,00	0,5714	0,6905	0,6310	0,0595
1,50	0,8810	0,8571	0,8690	0,0119
2,00	0,8095	0,7500	0,7798	0,0298
2,50	0,8571	0,7857	0,8214	0,0357
4,00	0,9286	0,8929	0,9107	0,0179
5,00	1,0952	1,0000	1,0476	0,0476
6,00	1,1190	1,0357	1,0774	0,0417

Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela 6: Concentrações de ozônio em pH 7

Tempo (min)	[O <sub>3</sub> ] 1 (mg/L)	[O <sub>3</sub> ] 2 (mg/L)	Média [O <sub>3</sub> ] (mg/L)	Desvio padrão
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,50	0,0979	0,3757	0,2368	0,1389
0,75	0,5079	0,5450	0,5265	0,0185
1,00	0,9524	0,9762	0,9643	0,0119
1,50	1,2143	1,0952	1,1548	0,0595
2,00	1,2262	1,2024	1,2143	0,0119
2,50	1,2143	1,2857	1,2500	0,0357
4,00	1,0476	1,3333	1,1905	0,1429
5,00	1,3214	1,3690	1,3452	0,0238
6,00	1,4286	1,3929	1,4107	0,0179

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 7: Concentrações de ozônio em pH 10

Tempo (min)	[O <sub>3</sub> ] 1 (mg/L)	[O <sub>3</sub> ] 2 (mg/L)	Média [O <sub>3</sub> ] (mg/L)	Desvio padrão
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,000
0,25	0,0000	0,0212	0,0093	0,0119
0,50	0,0000	0,0714	0,0344	0,0370
0,75	0,0688	0,0688	0,0688	0,0000
1,00	0,0820	0,0741	0,0780	0,0039
1,50	0,1905	0,1455	0,1680	0,0224
2,00	0,2196	0,1561	0,1878	0,0317
2,50	0,3095	0,2090	0,2593	0,0502
5,00	0,5212	0,3413	0,4312	0,0899
8,00	0,4524	0,7381	0,5952	0,1428
10,00	0,5000	0,6429	0,5714	0,0714
12,00	0,6667	0,8095	0,7381	0,0714
15,00	0,6786	0,7976	0,7381	0,0595

Fonte: Autoria própria (2019).

Os dados obtidos foram ajustados na Equação 18, em software de geração de gráficos, onde os valores de concentração de ozônio em cada pH foram obtidos.

As Figuras 6, 7 e 8 são gráficos onde estão representados os dados experimentais e os ajustes.

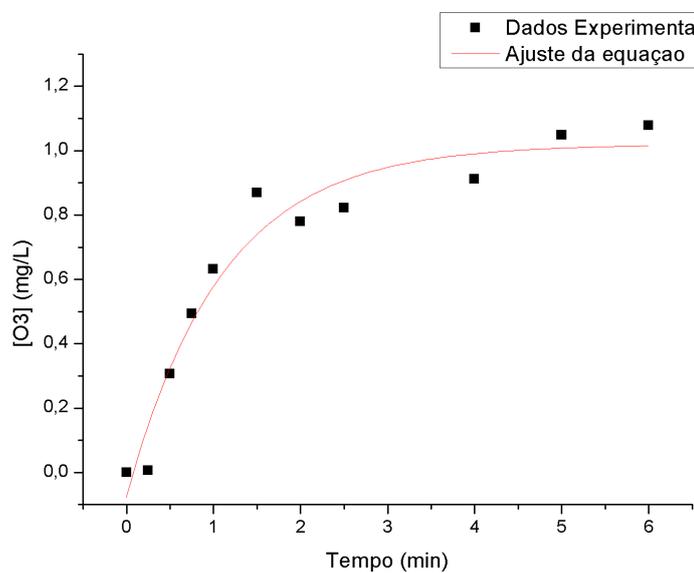
A tabela 8 apresenta os parâmetros obtidos em cada ajuste de equação.

Tabela 8: Dados experimentais ajustados na equação 18.

pH	C <sub>L, sat</sub> (mg/L)	C <sub>Lo</sub> (mg/L)	K <sub>La</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2	1,0194	-0,0768	0,9110	0,9413
7	1,3742	-0,1782	0,9738	0,9250
10	0,8408	-0,0168	0,1454	0,9885

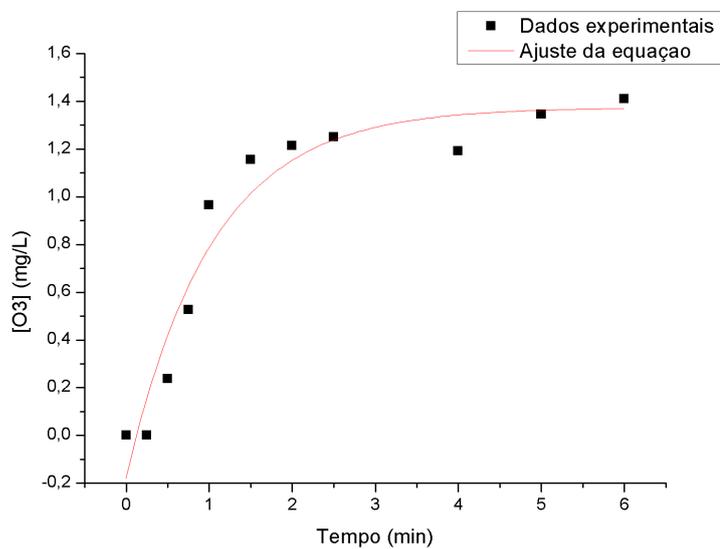
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 6: Dados experimentais e ajuste da equação para dados de concentração de ozônio em fase aquosa em pH 2



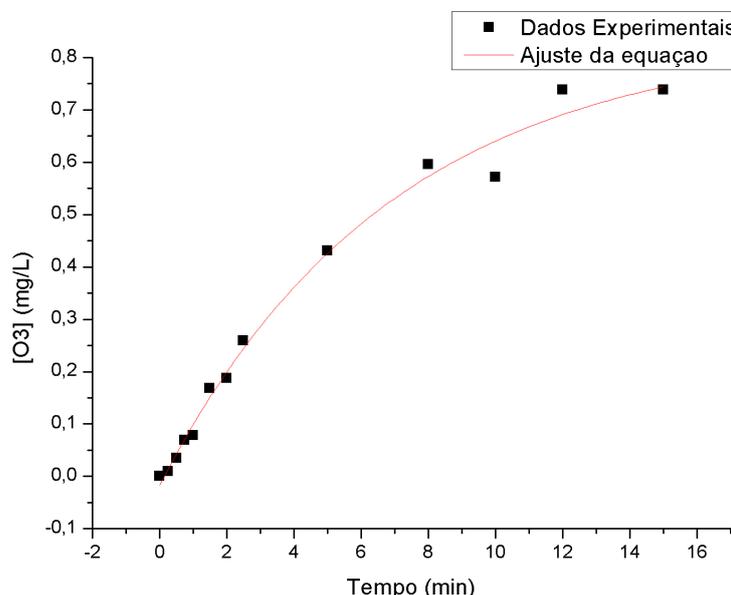
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 7: Dados experimentais e ajuste da equação para dados de concentração de ozônio em fase aquosa em pH 7



Fonte: Autoria própria (2019).

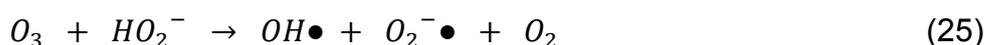
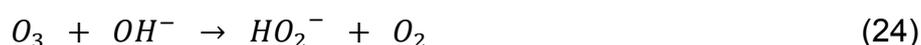
Figura 8: Dados experimentais e ajuste da equação para dados de concentração de ozônio em fase aquosa em pH 10



Fonte: Autoria própria (2019).

Nos dados apresentados, nota-se que em pH 10, atingiu-se uma concentração de saturação mais baixa do que nos outros pHs (0,8408 mg/L). Além disso, obteve-se um valor de  $K_{La}$  muito mais baixo neste pH ( $0,1454 \text{ min}^{-1}$ , valor seis vezes mais baixo comparado ao  $K_{La}$  em outros pHs).

Isso deve-se à grande instabilidade do ozônio na água, que tem uma velocidade de decomposição ainda maior em soluções alcalinas, nas quais o principal produto da decomposição do ozônio é o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que é altamente oxidativo (ALMEIDA et al., 2004). Nas equações 24 e 25, são apresentadas as reações de degradação do ozônio, conforme Almeida et al. (2004).



Souza (2009) e Fonseca (2014) obtiveram as maiores concentrações de ozônio em seus experimentos em pHs. Entretanto, neste trabalho observou-se que

as maiores concentrações de ozônio foram obtidas em pH 7, porém não foram encontrados dados na literatura que explicassem tal fato.

### 5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O efluente foi submetido ao tratamento no sistema de ozonização diversas vezes, conforme apresentado na Tabela 3. Foram realizados experimentos em todas as combinações de parâmetros, a fim de determinar qual combinação é a mais eficaz na remoção de matéria orgânica.

Na Tabela 9, observa-se o planejamento experimental, juntamente com a porcentagem de remoção, que é a variável resposta.

Como previsto, os melhores resultados foram obtidos em pH 10. Isso ocorre porque o ozônio, em pHs alcalinos, reage tanto direta quanto indiretamente com a matéria orgânica, aumentando a velocidade de degradação e diminuindo a seletividade (GUIMARÃES, 2004; BAJPAI, 2017).

Tabela 9: Resultados do planejamento experimental

Standard Run	pH	Volume (mL)	Tempo (min)	ABS	DQO (mg/L)	Remoção %
1	2	30	10	0,229	473,51	89,85
18 (C)	6	80	20	0,249	525,92	88,73
15	10	30	30	0,180	345,10	92,60
16	2	130	30	0,261	557,37	88,05
17	10	130	30	0,244	512,82	89,01
9 (C)	6	80	20	0,251	531,16	88,61
8	10	130	30	0,250	528,54	88,67
7	2	130	30	0,229	473,51	89,85
4	10	130	10	0,246	518,06	88,89
2	10	30	10	0,209	421,10	90,97
13	10	130	10	0,229	473,51	89,85
14	2	30	30	0,206	413,23	91,14
3	2	130	10	0,300	659,57	85,86
5	2	30	30	0,206	413,23	91,14
12	2	130	10	0,302	664,81	85,75
6	10	30	30	0,198	392,27	91,59
11	10	30	10	0,212	428,96	90,80
10	2	30	10	0,250	528,54	88,67

Fonte: Autoria própria (2019).

Na tabela acima, nota-se que o experimento 15 foi o que apresentou uma maior remoção, com 92,60% de remoção de matéria orgânica tendo uma DQO de 345,10 mg O<sub>2</sub>/L. Apesar do grande valor de remoção, o efluente tratado não estaria apto para lançamento em corpos hídricos. De acordo com o Instituto Ambiental do Paraná (IAP), órgão regional vinculado à Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos, que demanda um padrão de DQO de até 150 mg O<sub>2</sub>/L para lançamento de efluentes.

Portanto, dentro dos parâmetros aplicados, o sistema de ozonização não é recomendável como tratamento único neste tipo de efluente.

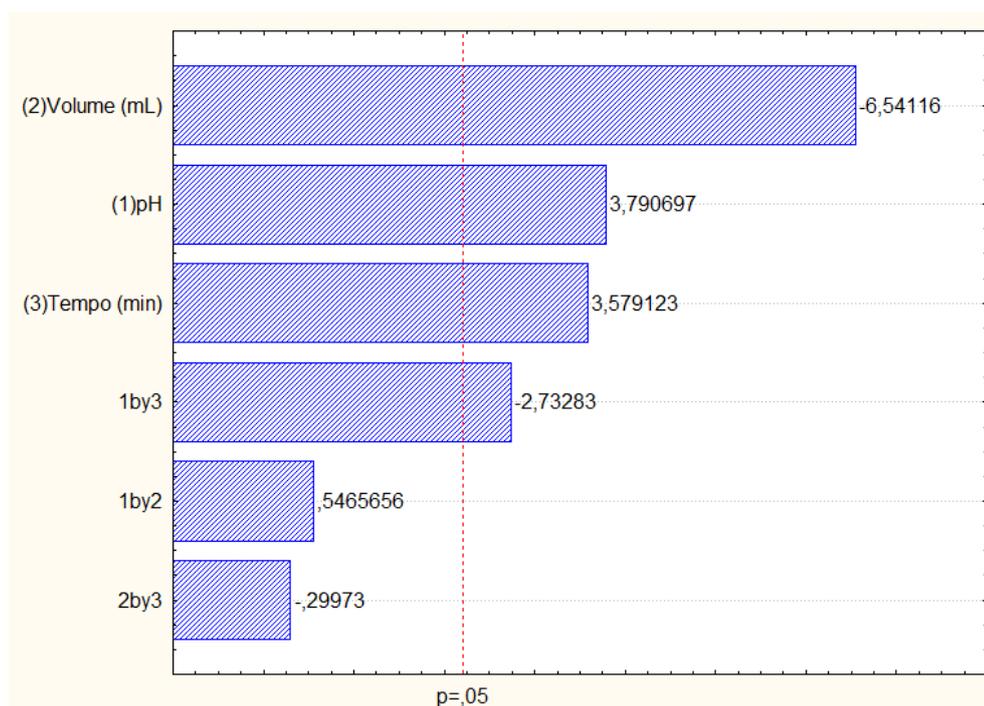
Uma solução para este problema seria a combinação com outros tipos de tratamentos. Segundo Covinich (2014), a combinação da ozonização com processos biológicos ou outros processos químicos resultam em tratamentos mais eficientes e com maior viabilidade econômica. Souza (2009), em seu trabalho sobre tratamento de efluentes petroquímicos, obteve resultados satisfatórios de remoção de matéria orgânica combinando processos de ozonização e adsorção com carvão ativado.

Passando para a análise de dados estatísticos, tem-se a Figura 9, obtida no software estatístico, na qual se apresenta a correlação entre as variáveis de entrada com a variável resposta (porcentagem de remoção). Ele também apresenta esta relação combinando as variáveis de entrada em pares.

Pode-se observar que as três variáveis mostraram-se estatisticamente significativas, com um intervalo de confiança de 95%.

Nota-se nesta figura que a variável Volume é a mais significativa na remoção de matéria orgânica do efluente. O valor negativo indica uma correlação inversamente proporcional entre as variáveis, ou seja, quanto maior o volume, menor é a porcentagem de matéria orgânica removida. Acredita-se que essa elevada correlação entre as variáveis se deva ao fato de que um maior volume implique uma maior quantidade de matéria orgânica, o que leva a uma maior quantidade de ozônio necessária para realizar a degradação. Outro fator a se considerar é a altura da coluna. Não foram encontradas conclusões sobre isso na literatura, mas é possível que uma grande parte do ozônio reaja logo após entrar em contato com o líquido, fazendo com que a altura de líquido (e logo, a área de contato dele com as bolhas) não seja um fator muito favorável para este processo nestas condições.

Figura 9: Relação entre variáveis de entrada e a variável resposta.



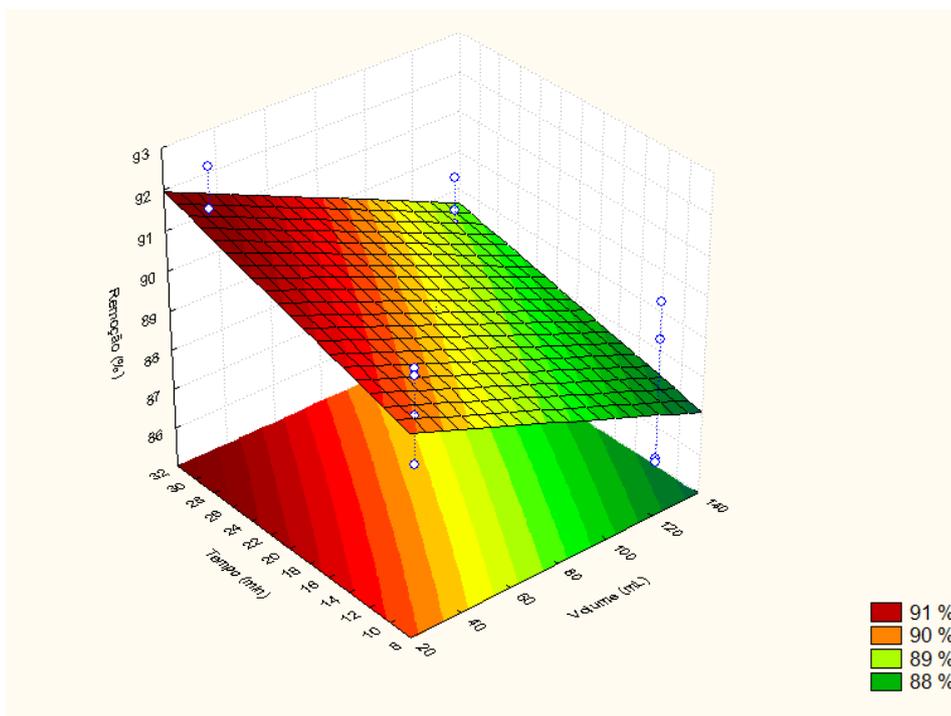
Fonte: Autoria própria (2019).

Pelo software estatístico, também obtemos representações gráficas relacionando duas das três variáveis de entrada com a porcentagem de remoção. Estas representações são apresentadas nas Figuras 10, 11 e 12.

Na Figura 10, é possível se observar uma correlação positiva entre a variável tempo e a variável de percentual de remoção, ou seja, quanto maior é o tempo do processo, maior é a remoção de matéria orgânica do efluente. Isto ocorre pois quanto maior é o tempo de tratamento, mais ozônio pode ser transferido para a fase líquida, favorecendo a oxidação da matéria orgânica.

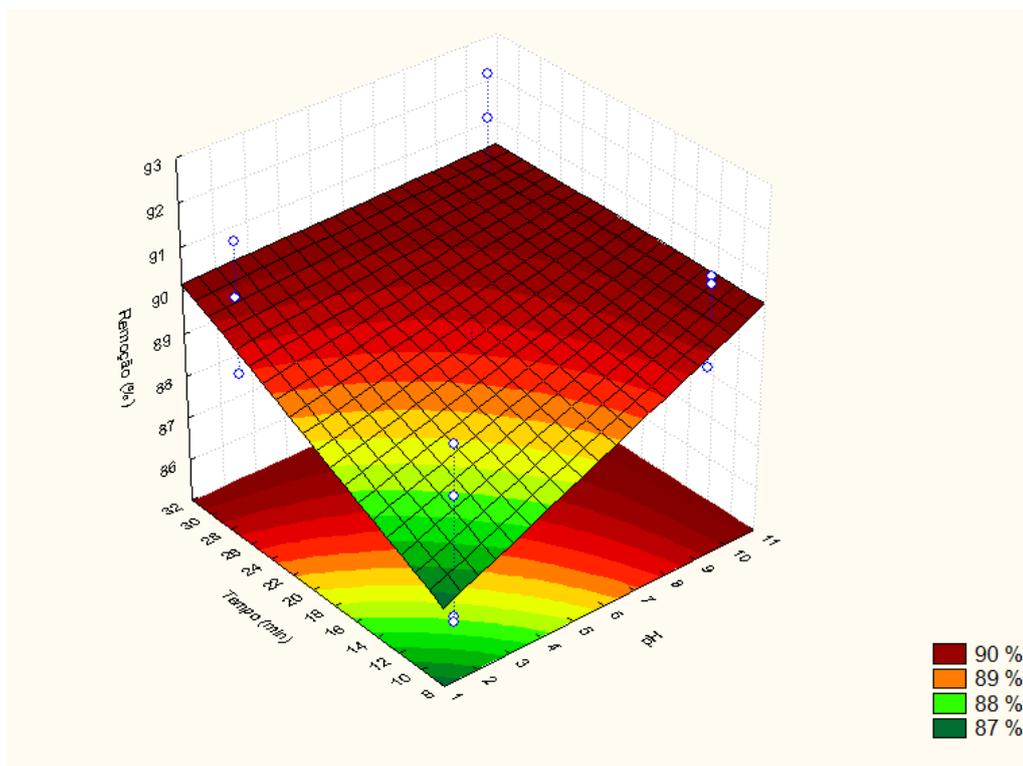
Pode-se também observar que o percentual de remoção é menor em volumes maiores, isto que indica que a altura de líquido no processo não é um fator significativo na remoção da carga orgânica do efluente. Uma explicação para isto é que o ozônio pode estar, em sua maior parte, reagindo logo após entrar em contato com a fase líquida.

Figura 10: Relação das variáveis tempo e volume com a remoção



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 11: Relação das variáveis tempo e pH com a remoção

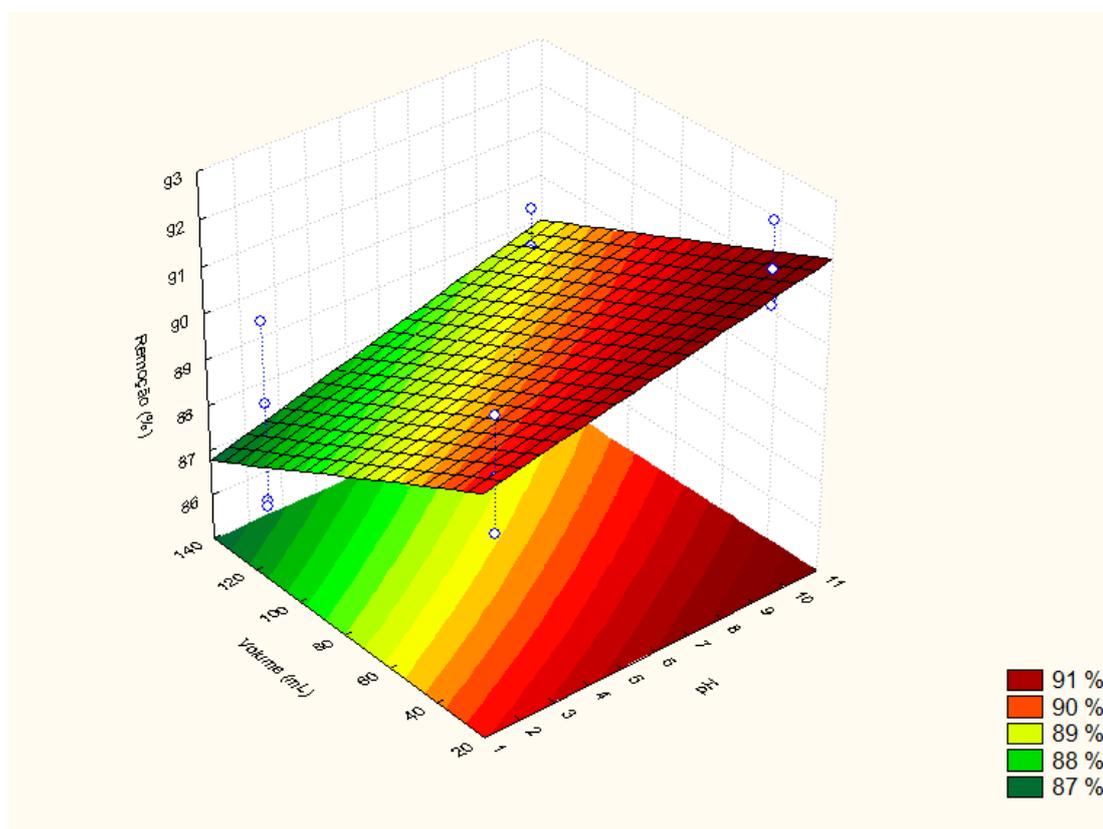


Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 11, é evidente a eficácia de remoção de matéria orgânica no efluente em pHs altos ao longo de toda a faixa de tempo. Isto ocorre devido à propriedade do ozônio de reagir tanto direta quanto indiretamente com a matéria orgânica. Esta informação confirma o que foi visto na literatura, que a ozonização é um processo oxidativo avançado quando em meio básico, o que age a favor da degradação da matéria orgânica.

Na Figura 11 nota-se também que em pHs básicos, a variável resposta mostrou-se constante ao longo de toda a faixa de tempo estudada. Isto indica que não é necessário um processo demorado para alcançar altos valores de remoção, o que acarreta em um menor consumo de energia.

Figura 12: Relação das variáveis volume e pH com a remoção



Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 12, confirma-se o observado nas figuras anteriores. Pode-se observar uma forte correlação entre a variável volume e a variável resposta, sendo que os resultados de maior remoção são encontrados em experimentos com menores volumes.

#### 5.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Nos experimentos do planejamento experimental, notou-se que a combinação de parâmetros que apresentou uma maior remoção de matéria orgânica foi: Volume de 30 mL, tempo de 30 min e pH 10. Com isto, foram realizados experimentos de ozonização a fim de determinar a cinética de degradação deste processo. Foram realizados 7 experimentos, com tempos de ozonização entre 0 e 30 minutos. Amostras destes foram retiradas após cada ensaio, para determinação da DQO. Os dados de concentração *versus* tempo são apresentados na Tabela 10 e ilustrados na Figura 13.

Nota-se nesta figura que a partir dos 10 minutos, a variação da concentração não foi significativa. Portanto, pode-se afirmar que foi alcançada a concentração de equilíbrio. Devido a isto, apenas os dados entre  $t = 0$  e  $t = 15$  minutos foram ajustados nos modelos cinéticos.

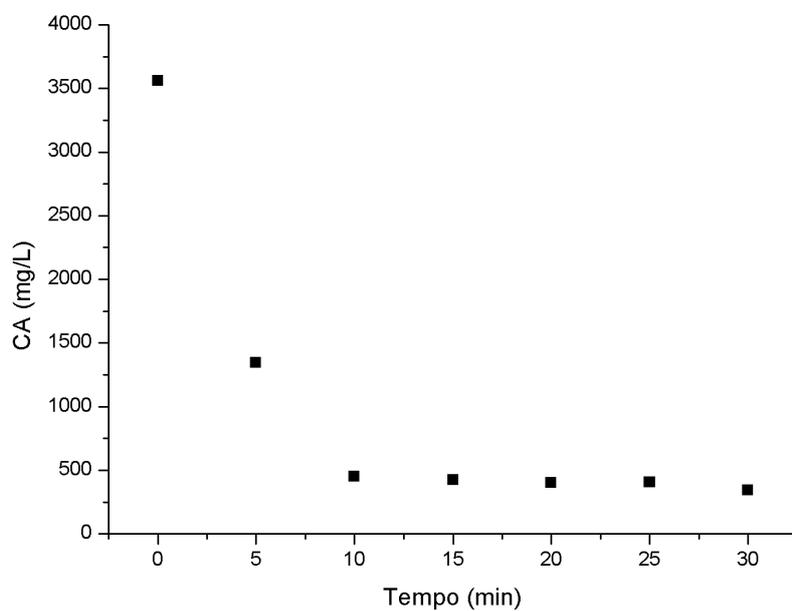
Tabela 10: Dados para determinação da cinética de degradação

Tempo (min)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
0	3560,77
5	1342,66
10	450,94
15	423,24
20	399,40
25	406,87
30	342,18

Fonte: Autoria própria (2019).

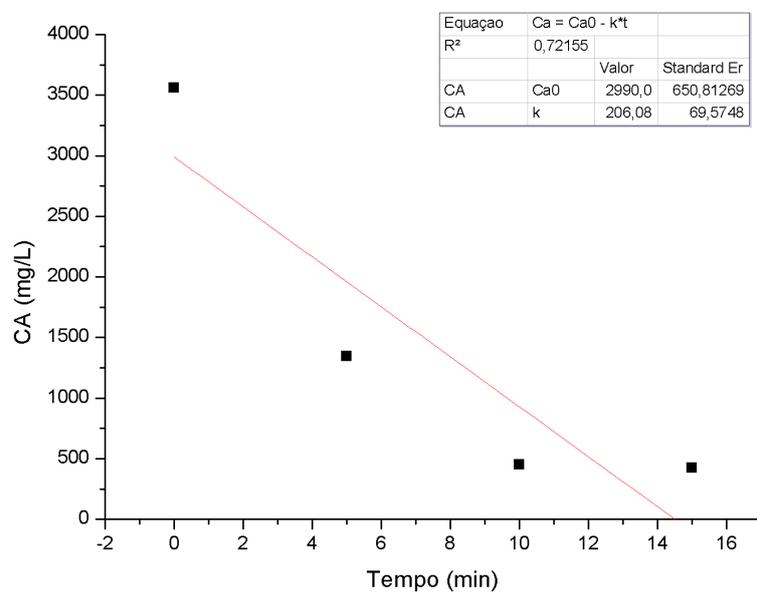
Os dados obtidos foram ajustados nos modelos de ordem zero (Equação 21), ordem um (Equação 22) e ordem dois (Equação 23). Nas figuras 14, 15 e 16, são apresentados os dados de concentração *versus* tempo, bem como os três ajustes lineares estudados.

Figura 13: Dados da cinética de degradação.



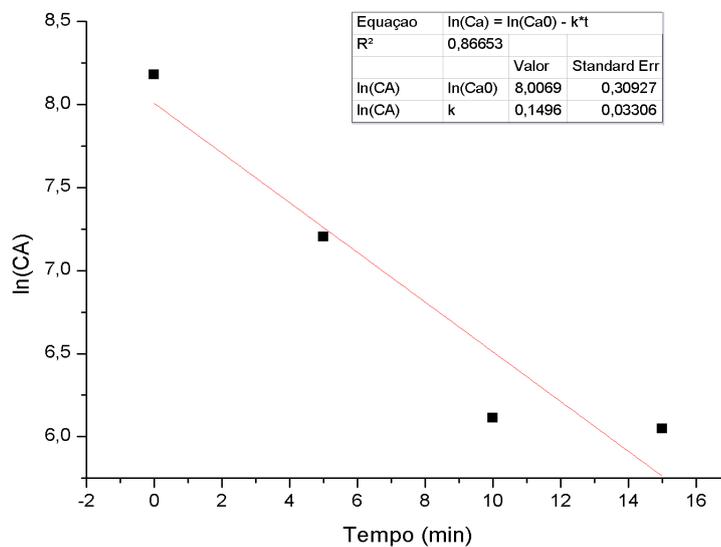
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 14: Dados experimentais e ajuste do modelo cinético de ordem zero



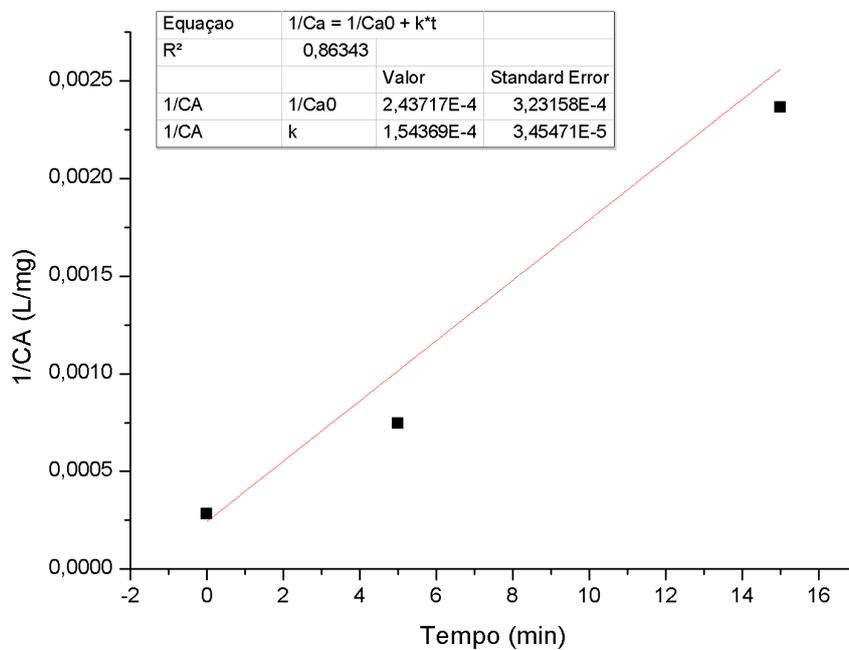
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 15: Dados experimentais e ajuste do modelo cinético de ordem um



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 16: Dados experimentais e ajuste do modelo cinético de ordem dois



Fonte: Autoria própria (2019).

Nas quais:  $CA$  = Concentração de ozônio em cada instante.

Ao analisar os gráficos, nota-se que nenhum modelo se ajustou muito bem com os dados experimentais. A Tabela 11 apresenta os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) bem como as constantes cinéticas ( $k$ ) em cada ajuste.

Tabela 11: Dados dos ajustes dos modelos cinéticos

Ordem da reação	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
zero	206,0862	0,72155
um	0,1496	0,86653
dois	$1,5437 \cdot 10^{-4}$	0,86343

Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se que o modelo de ordem um foi o que melhor se ajustou aos dados, com o valor da constante cinética de  $0,1496 \text{ min}^{-1}$ . Entretanto, o coeficiente de correlação obtido foi de apenas 0,86653, o que não é satisfatório. O ideal seria um coeficiente de correlação acima de 0,95, conforme encontrado por Munhoz (2016) em seu trabalho.

## 5.5 CUSTO DE IMPLANTAÇÃO

Devido à dificuldade na obtenção de dados da capacidade de geração de efluente em usinas de beneficiamento de leite, bem como custos relacionados à tratamentos já utilizados neste tipo de indústria, foram apenas considerados os custos de implementação de um sistema de ozonização, incluindo investimento inicial e custos com energia.

Um ozonizador de escala industrial pode ser encontrado na faixa de US\$10000,00 e US\$80000,00, que convertidos para Real no dia 24/06/2019, totalizam entre R\$38300,00 e R\$306400,00. Este ozonizador, encontrado em um website de vendas, tem uma capacidade de geração de ozônio de 12 kg/h e um consumo de energia de 6 a 8 kWh/kg  $O_3$ .

Dependendo da demanda de ozônio na empresa, este gerador de ozônio iria utilizar entre 51840 e 69120 kWh/mês. No estado do Paraná em 2019, quando o consumo mensal é acima de 220 kWh, o custo do kWh é de R\$0,70076, considerando os impostos ICMS (Imposto sobre Circulação de Mercadorias e

Serviços) e PIS (Programa de Integração Social) /PASEP (Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público). Isto iria gerar um custo energético mensal entre R\$36327,40 e R\$48436,53.

O custo da implementação de um sistema de ozonização ainda é elevado, devido ao seu alto custo energético, o que o torna economicamente inviável. O custo de um sistema de tratamento completo seria ainda mais alto caso fosse feita a combinação de múltiplos processos.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho visou apresentar uma alternativa no tratamento de efluente de uma usina de beneficiamento de leite através do processo oxidativo de ozonização. Quando comparado com processos mais comumente utilizados, a ozonização tem como vantagem uma menor área necessária, bem como uma reduzida geração de lodos.

Ao se analisar os resultados, notou-se que em pHs básicos, apesar do ozônio apresentar um menor coeficiente de transferência de massa do estado gasoso para o estado líquido, houve uma maior remoção de matéria orgânica do efluente quando se comparado aos experimentos realizados em pHs mais baixos. Isso deve-se ao fato do ozônio em pHs básicos reagir com a matéria orgânica tanto diretamente, quanto indiretamente, por meio da geração de radicais  $\bullet\text{OH}$ .

O sistema de ozonização, quando aplicado para a remoção de matéria orgânica em um efluente de beneficiamento de leite, apresentou elevadas porcentagens de remoção, alcançando valores acima de 92%. Entretanto, o efluente ainda apresentou valores de DQO acima do permitido para lançamento em corpos hídricos. Uma solução para isto seria a combinação de um ou mais processos de tratamento juntamente com a ozonização.

## REFERÊNCIAS

ALIBABA – *Global trade starts here*. Disponível em < [https://www.alibaba.com/product-detail/effluent-treatment-plant-large-ozone-system\\_60703095137.html?spm=a2700.details.maylikeexp.9.3ad764f0K1csHj](https://www.alibaba.com/product-detail/effluent-treatment-plant-large-ozone-system_60703095137.html?spm=a2700.details.maylikeexp.9.3ad764f0K1csHj)>. Acesso em 24/06/2019.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

APHA-AWWA-WEF **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd. Washington, DC, 2017.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

BAJPAI, P. **Pulp and Paper Industry Emerging Wastewater Treatment Technologies**. [S.l.], Elsevier, 2017.

BELTRAME, L. T. C. B. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 179f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BIJAN, L.; MOHSEN, M. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. **Water Research**. [S.l.], v. 39, n. 16, p. 3763–3772, 2005.

COVINICH, L. G. et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. **American Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v.4, n. 3, p. 56-70, 2014.

FONSECA, C. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Absorção do Ozônio em Água utilizando Coluna de Parede Molhada com Promotor de Película. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis, 2014.

GUIMARÃES, J. R. et al. Ozonização em meio básico para redução de cor do licor negro de indústria de celulose de algodão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1, p. 93-98, 2010.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 1, p. 30-36, 2002.

HENARES, J. F. **Caracterização do Efluente de Laticínio: Análise e Proposta de Tratamento**. 2015. 51f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.

HOUSE, James E. **Principles of Chemical Kinetics**. 2ª ed, Academic press, Burlington, 2007.

IAP – Instituto Ambiental do Paraná. **Parâmetros de Lançamentos de Efluentes Líquidos**. Disponível em < <http://www.iap.pr.gov.br/pagina-49.html>>

KOMMINENI S. Et al. Advanced oxidation processes. **National Water Research Institute**, p. 111-208, 2008.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MATOS, A. T.; ABRAHAO, S. S.; PEREIRA, O. G. Desempenho agrônômico de capim-napier (*Pennisetum purpureum*) cultivado em sistemas alagados construídos. **Engenharia na Agricultura**, [S.l.], v. 19, n. 5, p. 469-477, 2011.

MAXWELL. 3 Materiais e métodos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO. Disponível em <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14994/14994\\_4.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14994/14994_4.PDF)>.

MORAIS, A. A. **Uso de Ozônio como Pré e Pós-Tratamento de Efluentes da Indústria de Celulose Kraft Branqueada**. 2006. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

MUNHOZ, K. A. S. **Estudo da Cinética de Degradação da Cor, Ácido Ascórbico e Consistência ao Longo da Cadeia de Processamento Industrial de Polpa Concentrada de Tomate**. 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

OLIVEIRA, D. M. E.; LEÃO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2282-2286, 2009.

ORNELAS, A.; AISSE, M. M. **Utilização do Ozônio no Tratamento de Efluentes: Investigação Experimental da Taxa Real de Produção de Ozônio**. 2004. 38f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2004.

PEDRO, A. M. K. **Desenvolvimento do método multivariado acelerado para determinação do prazo de validade de produtos unindo quimiometria e cinética química**. 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, São Paulo, 2009.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da Ozonização e do Reativo de Fenton como Pré-tratamento de Chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do Impacto no Processo Biológico**. 2004. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra, Rio de Janeiro, 2004.

SCHIAVON, G. J. **Modelagem, Desenvolvimento e Análise de um Sistema Gerador de Ozônio, Operando em Alta Frequência com Controlador Digital de Sinais**. 2012. 256f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

SILVA, C. A. A.; SILVA, C. F.; MATOS, J. M. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético. **Cerâmica**, São Paulo, v. 64, n. 371, p. 454-465, 2018.

SILVA, L. M.; JARDIM W. F. Trends and Strategies of Ozone Application in Environmental Problems. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 310-317, 2006.

SLAVOV, A. K. General Characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater – A Review. **Food Technology and Biotechnology**, [S.l.] v. 55, n. 1, p. 14–28, 2017.

SOUZA, F. B. **Remoção de Compostos Fenólicos de Efluentes Petroquímicos com Tratamentos Sequenciais e Simultâneos de Ozonização e Adsorção**. 2009. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1799-1803, 2017.

ZAGO, C. A.; Weise, A. D.; HORNBURG, R. A. **A importância do estudo de viabilidade econômica de projetos nas organizações contemporâneas**. VI CONVIBRA-Congresso Virtual Brasileiro de Administração. Anais, p. 1-15, 2009.

## APÊNDICE A - Determinação da concentração de Ozônio no gás pelo Método Iodométrico

### Reagentes:

- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2N: Diluir 56 mL de ácido sulfúrico concentrado para 1L com água destilada;
- Iodeto de potássio (KI): Em um balão volumétrico de 1 L, adicionar 800 mL de água destilada, dissolver 20 g de KI e completar o volume;
- Solução de Tiosulfato de Sódio Padronizada ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0,1 N;
- Solução indicadora de amido ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) a 1% (m/V).

### Solução padrão:

Em um balão volumétrico de 1L, adicionar 25 g de tiosulfato de sódio pentahidratado, completar o volume com água destilada recentemente fervida e resfriada. Armazenar em frasco âmbar.

### Fatoração:

Pesar 0,15 g de dicromato de potássio previamente seco a  $150^\circ\text{C}$  durante uma hora e transferir para erlenmeyer de 500 mL. Completar com água destilada para 100 mL. Adicionar 5g de iodeto de potássio (KI), agitar até diluir completamente e adicionar 5 mL de ácido clorídrico 6N. Tampar o frasco e agitar. Deixar em repouso em ausência de luz por 5 minutos. Adicionar 100 mL de água destilada. Titular o iodo liberado com solução de tiosulfato de sódio 0,1N até a solução ficar com uma cor amarelada clara. Adicionar 2 mL da solução de amido e continuar a titulação até a coloração mudar de azul esverdeado para verde pálido.

Realizar fatoração em triplicata. Calcular o fator de correção.

$$\text{Fator de correção} = \frac{m}{0,049 * V * N}$$

onde:

m = massa de dicromato de potássio, em gramas;

V = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação, em mL;

N = Normalidade esperada da solução.

Procedimento:

Para determinar a produção de ozônio do ozonizador, borbulhar gás ozônio em dois frascos Drechsel ligados em série (A e B), cada um contendo 500 mL da solução de Iodeto de potássio por 10 min. Adicionar cuidadosamente 10 mL da solução de ácido sulfúrico 2N e titular com a solução padrão até a cor amarela quase desaparecer. Em seguida, adicionar de 1 a 2 mL da solução indicadora de amido. Titular até a cor azul desaparecer.

Expressão dos Resultados:

$$Dose\ de\ Oz\ônio = \frac{(A + B) * N * 24}{T}$$

onde:

A = mL de titulante gasto na amostra A;

B = mL de titulante gasto na amostra B;

N = Normalidade da solução de Tiosulfato de Sódio corrigida;

T = tempo de ozonização, em minutos.

## APÊNDICE B - Determinação de Ozônio Residual pelo Método Colorimétrico Índigo

### Equipamento:

- Espectrofotômetro, absorção em  $600 \pm 5$  nm.

### Reagentes:

- Trissulfonato índigo de potássio ( $C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$ ), pureza acima de 80-85%;
- Dihidrogenofosfato de sódio ( $NaH_2PO_4$ );
- Ácido fosfórico concentrado ( $H_3PO_4$ ).

### Preparo das soluções:

- Solução índigo estoque: Em um balão volumétrico de 1L, adicionar 500 mL de água destilada e 1 mL de ácido fosfórico concentrado. Com agitação, adicionar 770 mg de trissulfonato índigo de potássio, completar com água destilada. Uma diluição de 1:100 deste reagente apresenta uma absorbância de  $0,20 \pm 0,010$  à 600 nm. A solução estoque se mantém estável por 4 meses se armazenada no escuro;
- Reagente índigo I: Em um balão volumétrico de 1 L, adicionar 20 mL da solução índigo estoque, 10 gramas de dihidrogenofosfato de sódio e 7 mL de ácido fosfórico concentrado. Completar o volume com água destilada;
- Reagente índigo II: Em um balão volumétrico de 1 L, adicionar 100 mL da solução índigo estoque, 10 gramas de dihidrogenofosfato de sódio e 7 mL de ácido fosfórico concentrado. Completar o volume com água destilada.

### Procedimento:

- Para concentrações entre 0,01 e 0,1 mg  $O_3/L$ : Adicionar 10 mL do reagente índigo I em dois frascos de 100 mL. Em um dos frascos (branco), complete os 100 mL com água destilada. Complete o outro frasco com a amostra. Se o

tubo que contém a amostra descolorir totalmente, proceder para o próximo passo;

- Para concentrações entre 0,05 e 0,5 mg O<sub>3</sub>/L: Adicionar 10 mL do reagente índigo II em dois frascos de 100 mL. Em um dos frascos (branco), complete os 100 mL com água destilada. Complete o outro frasco com a amostra;
- Leia a absorvância das amostras o mais rápido possível no espectrofotômetro à 600 nm.

Expressão dos Resultados:

Os dados de concentração de ozônio nas amostras são obtidos utilizando-se a equação a seguir:

$$mg O_3/L = \frac{100 * \Delta A}{f * b * V}$$

onde:

$\Delta A$  = diferença de absorvância entre o branco e a amostra;

$b$  = comprimento da cubeta (geralmente 1 cm);

$f$  = 0,42/cm/mg O<sub>3</sub>/L;

$V$  = Volume da amostra.

## APÊNDICE C - Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) pelo Método Colorimétrico de Refluxo Fechado

### Equipamento:

- Espectrofotômetro, absorção em  $600 \pm 5$  nm;
- Digestor.

### Reagentes:

- Dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ );
- Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ );
- Sulfato de mercúrio II ( $HgSO_4$ );
- Sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ );
- Biftalato de potássio ( $KHC_8H_4O_4$ ).

### Preparo das soluções:

- Solução digestora: Adicionar em 500 mL de água destilada, 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$  previamente seco à  $150^\circ C$  por 2 h, 167 mL de ácido sulfúrico concentrado e 33,3 g de  $HgSO_4$ . Dissolver, resfriar até atingir temperatura ambiente e diluir para 1000 mL;
- Ácido Sulfúrico reagente: Adicionar 5,06 g de  $Ag_2SO_4$  em 500 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixar em repouso por 1 ou 2 dias para completa dissolução. Agitar lentamente;
- Padrão de biftalato de potássio – DQO teórica de 1000 mg  $O_2/L$ : Dissolver exatamente 0,85 g de  $KHC_8H_4O_4$ , previamente seco à  $100^\circ C$  por 1 h, em 100 mL de água destilada.

### Procedimento:

- Em um tubo de ensaio com tampa, adicionar 2,5 mL da amostra a ser analisada;
- Adicionar 1,5 mL da solução digestora;

- Adicionar lentamente 3,5 mL da solução de ácido sulfúrico reagente;
- Vedar o tubo com veda-rosca, tampar e inverte-lo 5 vezes para misturar completamente;
- Colocar a amostra para digerir no digestor à 150 °C por 2 horas;
- Retirar do digestor e resfriar;
- Zerar o espectrofotômetro com água destilada no comprimento de onda de 600 nm;
- Ler e anotar a absorvância da amostra.

#### Expressão dos Resultados:

Os resultados da amostra devem ser analisados de acordo com a curva de calibração construída utilizando o padrão de biftalato de potássio.