

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JÉSSICA LUIZA BUENO TREVIZANI

**DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO AZO CORANTE  
VERMELHO BR POR OZONIZAÇÃO**

DISSERTAÇÃO

CURTIBA

2015

JÉSSICA LUIZA BUENO TREVIZANI

**DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO AZO CORANTE  
VERMELHO BR POR OZONIZAÇÃO**

Dissertação apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Dr. André Nagalli

Co-Orientador: Dr. Fernando Hermes  
Passig

CURITIBA

2015

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

T814d Trevizani, Jéssica Luiza Bueno  
2015 Descoloração e degradação do azo corante vermelho BR  
por ozonização / Jéssica Luiza Bueno Trevizani.-- 2015.  
119 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia  
Civil, Curitiba, 2015.  
Bibliografia: 106-119.

1. Indústria têxtil - Eliminação de resíduos. 2. Águas  
residuais - Purificação - Remoção da cor. 3. Oxidação  
biológica. 4. Corantes azo. 5. Ozônio. 6. Ozonização.  
7. Daphnia similis. 8. Testes de toxicidade aguda. 9.  
Toxicologia ambiental. 10. Engenharia civil - Dissertações.  
I. Nagalli, André, orient. II. Passig, Fernando Hermes,  
coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

CDD 22 -- 624

---

**Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba**



**TERMO DE APROVAÇÃO**

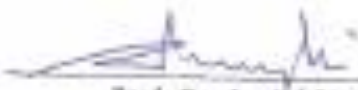
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO N.º 63

**DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO AZO CORANTE VERMELHO BR POR  
 OZONIZAÇÃO**

POR

**JESSICA LUIZA BUENO TREVIZANI**

Esta dissertação foi apresentada às 13h00min do dia 24 de abril de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL**, área de Meio Ambiente, linha de pesquisa de Saneamento e Recursos Hídricos, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO (aprovado / reprovado)

  
 Prof. Dr. André Nagali  
 (Orientador - UTFPR)

  
 Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal  
 (UNICENTRO)

  
 Prof. Dr. Karina Quene de Carvalho Passig  
 (UTFPR)

Viso da Coordenação:

  
 Prof. Dr. Ronaldo Luis dos Santos Izzo  
 Coordenador do PPGEC

Dedico este trabalho aos meus pais,  
que estão sempre ao meu lado me  
incentivando e me amando, a vocês  
Pai e Mãe a minha eterna gratidão

## AGRADECIMENTOS

A Deus, o Grande Cientista que criou todas as coisas e que me deu forças para enfrentar todas as dificuldades que por ventura apareceram durante os anos do mestrado.

À minha Mãe Sônia Aparecida Bueno Trevizani que sempre me incentivou e me deu todo apoio em todas as situações de incertezas sempre com muito amor e carinho. Ao meu Pai Luiz Carlos Trevizani que por todas as conversas e por sempre me acalmar para seguir em frente.

Ao meu Tio e Padrinho Rildo Ciro Bueno por todo carinho e ajuda, sem os quais eu não conseguira ter finalizado este mestrado.

Ao meu orientador Dr. André Nagalli pela confiança, incentivo e toda ajuda, sem os quais essa dissertação não teria sido desenvolvida.

Ao meu coorientador Dr. Fernando Hermes Passig, por todo conhecimento transmitido tanto em questões de ordem prática e teórica ao longo da realização desta pesquisa.

À Dra. Karina Querne de Carvalho Passig, a quem eu tenho muita gratidão, respeito e carinho, por todo conhecimento transmitido e principalmente por toda amizade para comigo desde a graduação.

Ao Dr. Gilson Schiavon Júnior, por gentilmente ceder o gerador de ozônio, sem o qual, esta pesquisa não poderia ter sido realizada.

Aos servidores Gilmar Delfino e Guilherme Ramos, e ao meu amigo Jaqueson Marcelo, pessoas que não mediram esforços na colaboração da construção do aparato experimental.

Aos professores e técnicos da PPGCTA, em especial à Dra. Lucila Coral por não medir esforços em transmitir conhecimento e à Dra. Wanessa Ramsdorf e à aluna de iniciação científica Janaina Cicarello, pelo auxílio nas análises nos bioensaios de toxicidade.

À Adriana Neres de Lima por todo conhecimento transmitido e ajuda nos testes estatísticos realizados.

À minha Tia e amiga Vera Márcia Simões e à minha prima irmã Isabela Simões Bueno por nunca me negarem auxílio e mais que isso me proporcionarem com muito carinho momentos agradáveis.

À minha amiga Jamili Apolinário por todas as orações e ajuda no decorrer dos dois anos de mestrado.

Às minhas amigas e amigos que estiveram junto comigo no mestrado em muitos outros momentos especiais: Débora de Mello, Ellen Caroline Baettker, André Guilherme, Débora de Mello, Daiane Cristina de Freitas e Barbara Pavani Biju.

A todos os meus colegas de laboratório: Felipe Amaral Silva, Aldria Belini, Ana Roberta Soares, Daniel Ikeno e Raphael Gatti.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos os funcionários e professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil pelo apoio por todo ensinamento.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização desse trabalho. Muito Obrigada.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade ”  
Albert Einstein (1879-1955)



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMÉRCIO MUNDIAL DE TÊXTEIS AO LONGO DOS ANOS EM BILHÕES DE DÓLARES.....	23
FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DE UMA INDÚSTRIA DE TINTURARIA TÊXTIL.....	26
FIGURA 3 - GRUPOS CROMÓFOROS RESPONSÁVEIS PELA COR DOS CORANTES.....	29
FIGURA 4 - FORMAS DO OZÔNIO DEVIDO À RESSONÂNCIA MAGNÉTICA.....	35
FIGURA 5 - REATIVIDADE DO OZÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS.....	37
FIGURA 6 - ESQUEMA DAS REAÇÕES RADICAIRES EM MEIO AQUOSO.....	40
FIGURA 7 - ESQUEMA DO PROCESSO CORONA PARA GERAÇÃO DE OZÔNIO.....	43
FIGURA 8 - ESQUEMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL. 1) COMPRESSOR DE AR, 2) FLUXÔMETRO, 3) GERADOR DE OZÔNIO, 4) DIFUSORES DE AR, 5) COLUNA DE OZONIZAÇÃO, 6) FRASCOS LAVADORES DE GÁS.....	54
FIGURA 9 - COMPRESSOR DE AR UTILIZADO NO PRESENTE TRABALHO.....	54
FIGURA 10 - GERADOR DE OZÔNIO A) GERADOR INSTALADO NA PAREDE DO LABORATÓRIO, B) INTERIOR DO GERADOR DE OZÔNIO.....	55
FIGURA 11 - COLUNA DE OZONIZAÇÃO.....	56
FIGURA 12 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CORANTE VERMELHO REATIVO-AZO....	62
FIGURA 13 - GERAÇÃO DE OZÔNIO PARA DIFERENTES VAZÕES DE AR PRÉ-DETERMINADAS.....	68
FIGURA 14 - VARIAÇÕES TEMPORAIS DE CONCENTRAÇÃO DO CORANTE PARA PH 4, 7 E 10 DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE 50 (A), 100 (B) E 150 (C) MG/L E SUAS RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO.....	69
FIGURA 15 - OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF-GAS, OZÔNIO CONSUMIDO PARA PH 4 (A), PH 7 (B), PH 10 (C) E A EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO PARA O MEIO LIQUIDO PARA SOLUÇÃO AQUOSA DE 50 MG/L (D) COM APLICAÇÃO DE EM MÉDIA $0,72\pm 0,02$ $\text{MgO}_3/\text{L}$ .....	74
FIGURA 16 - OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF-GAS, OZÔNIO CONSUMIDO PARA PH 4 (A), PH 7 (B), PH 10 (C) E A EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO PARA O MEIO LIQUIDO PARA SOLUÇÃO AQUOSA DE 100 MG/L (D) COM APLICAÇÃO DE EM MÉDIA $0,72\pm 0,02$ $\text{MgO}_3/\text{L}$ .....	76

FIGURA 17 - OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF-GAS, OZÔNIO CONSUMIDO PARA PH 4 (A), PH 7 (B), PH 10 (C) E A EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO PARA O MEIO LIQUIDO (D) PARA SOLUÇÃO AQUOSA DE 150 MG/L COM APLICAÇÃO DE EM MÉDIA 0,72 MG O <sub>3</sub> /L±0,02. ....	77
FIGURA 18 - CONSTANTES CINÉTICAS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM NAS CONDIÇÕES ESTABELECIDAS DE PH E CONCENTRAÇÃO DE CORANTE. (A) 50 MG/L, (B) 100 MG/L E (C) 150 MG/L.....	80
FIGURA 19 - VARIAÇÕES TEMPORAIS DE CONCENTRAÇÃO DO CORANTE PARA PH 4, 7 E 10 DA SOLUÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO COM 50, 100 E 150 MG/L DE CORANTE E SUAS RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO.....	83
FIGURA 20 - OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF-GAS, OZÔNIO CONSUMIDO PARA PH 4 (A), PH 7 (B), PH 10 (C) E TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO PARA O MEIO PARA SOLUÇÃO 2 COM CONCENTRAÇÕES DE 50 MG/L (D) COM APLICAÇÃO DE EM MÉDIA 0,77 MGO <sub>3</sub> /L. ....	89
FIGURA 21 - OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF-GAS, OZÔNIO CONSUMIDO PARA PH 4 (A), PH 7 (B), PH 10 (C) E TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO PARA O MEIO LIQUIDO PARA SOLUÇÃO 2 COM CONCENTRAÇÕES DE 100 MG/L (D) COM APLICAÇÃO DE EM MÉDIA 0,77 MGO <sub>3</sub> /L.....	90
FIGURA 22 - OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF-GAS, OZÔNIO CONSUMIDO PARA PH 4 (A), PH 7 (B), PH 10 (C) E TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO PARA O MEIO LIQUIDO PARA SOLUÇÃO 2 EM CONCENTRAÇÃO DE CORANTE DE 150 MG/L (D) COM APLICAÇÃO DE EM MÉDIA 0,77 MGO <sub>3</sub> /L .....	91
FIGURA 23 - CONSTANTES CINÉTICAS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM NAS CONDIÇÕES PRÉ ESTABELECIDAS E PH E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CORANTE. (A), (B) E (C) CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CORANTE DE 50, 100 E 150 MG/L, RESPECTIVAMENTE .....	94
FIGURA 24 A) E B) - OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF-GAS, OZÔNIO CONSUMIDO E TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO (D) PARA OZONIZAÇÃO DE ÁGUA LIMPA EM PH 4 (A), 7(B) E 10 (C) (CONT.).....	97
FIGURA 25 C) E D) - OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF-GAS, OZÔNIO CONSUMIDO E TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO (D) PARA OZONIZAÇÃO DE ÁGUA LIMPA EM PH 4 (A), 7(B) E 10 (C) .....	98
FIGURA 26 - GRÁFICOS DE PARETO PARA (A) REMOÇÃO DE COR DA SOLUÇÃO 1, (B) REMOÇÃO DE COR DA SOLUÇÃO 2. ....	101

FIGURA 27 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA E CURVAS DE NÍVEL PARA REMOÇÃO DE  
CORANTE NAS CONDIÇÕES DE PH E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CORANTE: (A)  
SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA SOLUÇÃO 1, (B) CURVAS DE NÍVEL PARA  
SOLUÇÃO 1 (C) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA SOLUÇÃO 2 (D) CURVAS..... 103

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VALOR DA PRODUÇÃO E PESSOAL EMPREGADO NO TRABALHO EM 2010	24
TABELA 2 - CONSUMO DE ÁGUA POR SETOR DE ATIVIDADE TÊXTIL .....	27
TABELA 3 - CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES PELA FIXAÇÃO A FIBRA TÊXTIL .....	30
TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS EFLUENTES TÊXTEIS .....	32
TABELA 5 - PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE TRATAMENTO E SUAS RESPECTIVAS VANTAGENS E DESVANTAGENS NA REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	34
TABELA 6 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS .....	36
TABELA 7 - POTENCIAL DE OXIDAÇÃO DOS PRINCIPAIS OXIDANTES.....	37
TABELA 8 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO .....	44
TABELA 9 – ESTUDOS COM OZÔNIO PARA REMOÇÃO DE COR E CORANTES .....	52
TABELA 10 - CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE SINTÉTICO .....	60
TABELA 11 - QUANTIDADE DE PERFIS REALIZADOS PARA TODAS AS VARIAÇÕES DE PH E CONCENTRAÇÃO DE CORANTE .....	61
TABELA 12 - PARÂMETROS ANALISADOS, SEUS RESPECTIVOS MÉTODOS E METODOLOGIAS UTILIZADAS .....	63
TABELA 13 - NÍVEIS DOS FATORES EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	63
TABELA 14 - MATRIZ DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	64
TABELA 15 - RESULTADOS DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO OBTIDOS A PARTIR DO MÉTODO IODOMÉTRICO (APHA, 1998) .....	67
TABELA 16 - VALORES DOS PARÂMETROS ANALISADOS ANTES E APÓS A OZONIZAÇÃO PARA SOLUÇÃO AQUOSA COM CONCENTRAÇÃO DE CORANTE EM 50, 100 E 150 MG/L EM PH 4, 7 E 10 .....	71
TABELA 17 - VALORES DAS PARCELAS MÉDIAS DE OZÔNIO APLICADO, GASOSO, DISSOLVIDO, CONSUMIDO E TRANSFERÊNCIA DO OZÔNIO, PARA O TRATAMENTO DA SOLUÇÃO AQUOSA EM TODAS AS CONDIÇÕES DE PH E CONCENTRAÇÃO DE CORANTE .....	78
TABELA 18 - CONSTANTES CINÉTICAS E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO PARA AS CONDIÇÕES ESTABELECIDAS .....	79

TABELA 19 - VALORES DOS PARÂMETROS ANALISADOS ANTES E APÓS A OZONIZAÇÃO PARA SOLUÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO COM 50, 100 E 150 MG/L DE CORANTE EM PH 4, 7 E 10.....	85
TABELA 20 - VALORES DAS PARCELAS MÉDIAS DE OZÔNIO APLICADO, GASOSO, DISSOLVIDO, CONSUMIDO E TRANSFERÊNCIA DO OZÔNIO, PARA O TRATAMENTO DA SOLUÇÃO 2 EM TODAS AS CONDIÇÕES DE PH E CONCENTRAÇÃO DE CORANTE.	92
TABELA 21 - CONSTANTES CINÉTICAS DE PSEUDO-PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE RELAÇÃO.....	93
TABELA 22 - EFEITOS ESTIMADOS PARA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CORANTE DEVIDO A VARIAÇÃO DE PH E CONCENTRAÇÃO DE CORANTE. ....	100
TABELA 23 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CORANTE POR OZONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO 1 E DA SOLUÇÃO 2.....	102
TABELA 24 - RESULTADOS DOS BIOENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA ANTES E APÓS A OZONIZAÇÃO PARA SOLUÇÃO 1 E 2 COM O ORGANISMO TESTE <i>DAPHNIA SIMILIS</i> .....	105

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

[ ] = Concentração

ABS = absorvância

APHA – *American Public Health Association*

C – concentração do reagente ( $\text{mg.L}^{-3}$ )

$C_A$  = Concentração d corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_{A0}$  = Concentração de corante inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

COT = carbono orgânico total ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

DBO = demanda biológica de oxigênio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

DCC = delineamento de composto central

DP- Desvio padrão;

DQO – Demanda Química de Oxigênio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

$K_1$  – constante de velocidade de primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ )

$K_2$  = Constante de velocidade de segunda ordem ( $\text{h}^{-1}$ )

Máx- Valor máximo

Mín – Valor mínimo

n – ordem da reação

$N_{\text{tio}}$  = normalidade do tiosulfato (N)

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

t – Tempo;

T = tempo de contato (min)

t = Tempo final (min)

$t_0$  = Tempo inicial (min)

UNT – Unidade Nefelométrica de turbidez

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

$V_{\text{am}}$  = Volume da amostra a ser titulada (mL)

$V_{\text{KI}}$  = Volume da solução de iodeto de potássio (mL)

$V_{\text{tio}}$  = Volume do tiosulfato (mL)

x – Média;

$R^2$  = coeficiente de correlação

PVC = poli cloreto de vinila

$O_{3\text{consumido}}$  = Ozônio consumido na oxidação ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$O_{3\text{aplicado}}$  = Ozônio gerado e aplicado no tratamento ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$O_{3\text{dissolvido}}$  = Ozônio dissolvido no liquido ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$O_{3\text{off-gas}}$  = Ozônio Residual Gasoso ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$E(\%)$  = Eficiência de transferência de ozônio

$F_{\text{cal}}$  = F calculado

$F_{\text{tab}}$  = F tabelado

OE = Organismos expostos

TA = Toxicidade aguda

ET = Efeito Total

$E(\%)$  = Efeito em porcentagem

R = Resultado

## RESUMO

TREVIZANI, J. L. B. **Descoloração e degradação do azo corante vermelho BR por ozonização** 2015. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

A indústria têxtil é responsável pela geração de efluentes com elevada carga orgânica, cor e toxicidade. O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção de um corante azo-reativo (Vermelho BR) pelo processo de ozonização em variações de pH e concentração inicial do corante para duas soluções: solução aquosa acrescida de corante (Solução 1) e solução de efluente sintético acrescido de corante (Solução 2). Para tal, os ensaios foram realizados em pH 4 (ácido), pH 7 (neutro) e pH 10 (alcalino) e a concentração inicial do corante foi variada em 50, 100 e 150 mg/L. As coletas foram realizadas de 15 em 15 minutos e os parâmetros analisados para Solução 1 foram: temperatura, remoção de cor, turbidez, ozônio dissolvido, *off-gas* e ozônio consumido; para Solução 2, além desses parâmetros também foi analisada a remoção de matéria orgânica (DQO). O tempo de ozonização ocorreu até a remoção significativa da cor (>90%) e variou entre 60 e 240 min. A produção de ozônio utilizada neste trabalho foi a máxima obtida pelo gerador de 0,702 gO<sub>3</sub>/h em vazão máxima de ar (15 L/min). A eficiência máxima de transferência de ozônio para o líquido foi de 73% em meio alcalino (pH igual a 10) e mínimas em condições ácidas (pH igual a 4) para ambas as soluções analisadas. Através da aplicação do delineamento de composto central (DCC) e dos gráficos de superfície de resposta, pode-se verificar a influência dos fatores concentração inicial de corante (Fator 1) e pH (Fator 2) na variável resposta remoção de corante. Dessa forma pode-se observar que a influência da concentração inicial do corante é mais significativa do que a influência do pH na eficiência de remoção do corante. A eficiência máxima de remoção foi de 98% para Solução 1 e para Solução 2 em pH 10 e 4 respectivamente e com concentração inicial de corante de 50 mg/L. A fim de analisar a toxicidade das soluções, antes e após a ozonização, foram realizados testes de toxicidade aguda com o organismo teste *Daphnia similis* e verificou-se toxicidade em todas as amostras analisadas. Ao longo deste trabalho pode-se observar que a ozonização tem resultados eficientes na oxidação do corante têxtil Vermelho BR em todas as variações de pH e concentração de corante.

**Palavras-chave:** Descoloração, POA, Ozônio, pH, Efluente têxtil



## ABSTRACT

TREVIZANI, J. L. B. **Discoloration and degradation of azo red dye br by ozonation**. 2015. 115 f. Dissertation (Master in Civil Engineering) - Graduate Program in Civil Engineering - Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2015.

The textile industry is responsible for generating wastewater with high organic content, color and toxicity. The direct objective of this study was to evaluate the hum dye removal efficiency azo-Reactive (Red BR) by ozonation process in pH variations and initial dye concentration. For two solutions: dye plus aqueous solution (Solution 1) and synthetic effluent solution plus dye (Solution 2). To this end, tests were performed at pH 4 (acid), pH 7 (neutral) and pH 10 (alkaline) and the initial dye concentration varied among 50, 100 and 150mg / L As samples were performed from 15 to 15 minutes and the parameters were analyzed. for Solution 1 were: temperature, color removal, turbidity, dissolved ozone, off-gas and ozone consumed. For solution 2, besides these parameters, was also analyzed the removal of organic matter (COD). The rate of ozonation has occurred up to a significant removal of color (> 90%) and between 60 and 240 min. The Ozone production used in this work was a Maximum obtained with Generator 0702 GO3 / h in air flow Maximum (15 L / min). The Maximum Efficiency of transfer Ozone to the net was 73% in alkaline medium (pH 10) and minimum under acidic conditions (pH 4) For both analyzed solutions. through the application of the central compound design (DCC) and Polling Surface Graphics, it is possible to check the initial dye concentration factors of influence (Factor 1) and pH (Factor 2) in the Variable Voting dye removal. This can be observed as forms of Influence of the initial dye concentration and more significant is that the influence of pH dye removal efficiency. Maximum efficiency removal was 98% For Solution 1 and 2 sat pH 10:04 and initial concentration of dye 50 mg / L. In order to analyze the toxicity of solutions, the before and after process of ozonation, tests were performed as toxicity test with the body similis daphnia and found toxicity at all samples. During this work, it was observed that the ozonation has results in efficient oxidation of dye textile Red BR in all pH variations and dye concentration.

**Keywords:** Discoloration, AOP, ozone, pH, textile effluent

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>1.1. OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
1.1.1. OBJETIVO GERAL .....	22
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>23</b>
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL .....	23
2.2. CORÂNTES TÊXTEIS .....	28
2.3. EFLUENTES TÊXTEIS .....	31
2.3.1 <i>Tratamento de efluentes têxteis</i> .....	32
2.4 OZÔNIO .....	35
2.4.1 <i>Estrutura do ozônio</i> .....	35
2.4.2 <i>Propriedades físico-químicas</i> .....	35
2.4.3 <i>Mecanismos de ação do ozônio em solução aquosa</i> .....	37
2.4.3.1 <i>Reações Diretas</i> .....	38
2.4.3.2 <i>Reações indiretas</i> .....	39
2.4.4 <i>Principais fatores que afetam as reações com ozônio</i> .....	41
2.5 OZONIZAÇÃO .....	42
2.5.1 <i>Subprodutos da Ozonização</i> .....	46
2.6 ENSAIOS DE TOXICIDADE .....	46
2.6.1 <i>Ensaio de toxicidade com Daphnia similis</i> .....	48
2.7 CONSTANTE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO CORANTE .....	49
2.8 APLICAÇÕES DO OZÔNIO NA OXIDAÇÃO DE CORANTE E EFLUENTES SINTÉTICOS .....	50
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
3.1 APARATO EXPERIMENTAL .....	53
3.1.1 <i>Gerador de ozônio</i> .....	55
3.1.2 <i>Coluna de ozonização</i> .....	56
3.1.3 <i>Frasco lavador de gás e quantificação do ozônio</i> .....	57
3.3 PERFIS DE AMOSTRAGEM TEMPORAL .....	60

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	63
3.5 BIOENSAIOS DE TOXIDADE AGUDA.....	64
3.6 ESTUDO CINÉTICO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS .....	65
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>67</b>
4.1 GERAÇÃO DE OZÔNIO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE AR .....	67
4.2 ANÁLISES DA OZONIZAÇÃO PARA SOLUÇÃO 1 .....	68
4.2.1 <i>Perfis de amostragem temporal</i> .....	68
4.2.2 <i>Análise do ozônio dissolvido, off-gas e consumido</i> .....	73
4.2.3 <i>Determinação das constantes cinéticas</i> .....	79
4.3 ANÁLISES DA OZONIZAÇÃO PARA SOLUÇÃO 2.....	82
4.3.1 <i>Perfis de amostragem temporal</i> .....	82
4.3.2 <i>Análise do ozônio dissolvido, off-gas e ozônio consumido</i> .....	88
4.3.3 <i>Determinação das constantes cinéticas</i> .....	93
4.4 ANÁLISES DO OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF GASE E OZÔNIO CONSUMIDO EM ÁGUA .....	96
4.5 INFLUÊNCIA DO PH E DAS VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO CORANTE NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CORANTE PELA OZONIZAÇÃO .....	99
4.6 BIOENSAIOS.....	104
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>106</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>108</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os principais consumidores de água são os setores agrícola e industrial, sendo que o setor têxtil apresenta elevada relação de volume de água consumido por volume de material têxtil processado.

Em tinturarias o consumo de água pode variar de 80 a 400 L/kg de tecido processado (algodão ou malhas sintéticas) (HART, 1994; EIPPC, 2003, GARG *et al.*, 2004; SILVA, 2006).

As indústrias de tingimento consomem cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas/ano de corantes e pigmentos, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil e cerca de 10 a 20% do total utilizado são perdidos durante o processo e liberados para o ambiente (GUARATINI *et al.*, 2000)

A remoção da cor da água é um dos principais problemas encontrados no tratamento de efluentes têxteis, pois além de causar impacto estético, impede a entrada de luz o que prejudica a atividade fotossintética e interfere no desenvolvimento da biota aquática, pois os corantes podem ser tóxicos para os organismos aquáticos e trazerem riscos à saúde humana (GARG *et al.*, 2004; SULAK *et al.*, 2011).

Para que a água possa ser utilizada em lavanderias e tinturarias de indústrias têxteis, a mesma não pode apresentar qualquer tipo de cor. Dessa forma o reuso de água nos processos têxteis dificilmente ocorre, pois normalmente não há remoção total da cor, nos processos de tratamento convencionais, o que impossibilita seu reuso na indústria têxtil.

O processo de oxidação biológica, com ênfase no sistema de lodos ativados é o mais utilizado na maioria das indústrias têxteis principalmente para redução da matéria orgânica, mesmo com limite de eficiência na remoção da cor. Existem vários processos e operações para remoção de corantes que incluem coagulação, floculação, oxidação, fotodegradação, filtração em membranas, adsorção e oxidação através de processos de tratamento avançados com peróxidos, reatores ultravioletas e ozônio (SOTTORIVA, 2002).

O ozônio é um oxidante eficaz para tratar água residuárias, e tem sido estudado por diversos autores, principalmente na remoção de corantes e de

matéria orgânica (KASPRZYK-HORDERN, 2003; CHU e MA, 1998; PEYTON e GLAZE, 1988; BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2001; KOCH *et al.*, 2002; ZHAO *et al.*, 2004, IRANIFAM, 2011; SHARMA, 2013).

Sens (2000) obteve eficiência de remoção de cor verdadeira de aproximadamente 92% durante 40 min de exposição ao ozônio com concentração de 7,2 mg/L. Silva (2006) avaliou a eficiência da ozonização na degradação dos corantes Orange II e Acid Red 27, em meio salino e em valores de pH de 5,0, 7,5 e 9,0. A autora obteve remoção de cor de 96% em 40 min de ozonização em meio ácido. Somensi (2005) verificou eficiência de remoção de cor e de DQO de 61,5% e 22,5%.

Para se obter uma expressão matemática que traduza o comportamento do sistema de ozonização de corantes, um ajuste cinético deve ser feito para mostrar a variação da velocidade de remoção de corantes com relação ao tempo (LEVENSPIEL, 2000).

Chu e Ma (1999) estudaram a ozonização de corantes resultados mostraram que a reação segue reação de pseudo-primeira ordem.

A ozonização de corantes pode acarretar na formação de subprodutos e existe preocupação com relação a toxicidade dos mesmos (PARASKEVA *et al.*, 2005 e MONARCA *et al.*, 2000).

Alguns compostos tóxicos podem causar distúrbios em alguns organismos vivos, deste modo, os testes ecotoxicológicos são muito úteis para identificação de impactos ambientais (ZHANG *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2007; MENDONÇA *et al.*, 2009).

Dentro deste contexto foi avaliada a eficiência de degradação do corante têxtil Vermelho BR, azo-reativo, em diferentes concentrações e pH pelo processo de ozonização. Também foi efetuado um delineamento composto central (DCC) e analisada a influência desses fatores (concentração de corante e pH) na eficiência do remoção corante afim de elaborar gráficos de superfície de resposta.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo de ozonização do Corante Vermelho BR em solução aquosa e em efluente sintético em diferentes concentrações e pH.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

Para auxiliar no desenvolvimento deste trabalho e atingir o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a remoção do corante Corafix Vermelho BR em solução aquosa e efluente sintético nas concentrações de 50, 100 e 150 mg/L;
- Avaliar a eficiência de remoção da concentração do corante utilizado em pHs 4, 7 e 10;
- Determinar a influência do pH e da concentração inicial de corante na eficiência de remoção do corante;
- Determinar a concentração do ozônio aplicado, dissolvido, residual gasoso (*off-gas*) e consumido;
- Determinar as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem e avaliar qual delas se ajusta melhor nos resultados da remoção do corante e;
- Verificar a toxicidade da solução aquosa e do efluente sintético antes e após o tratamento de ozonização.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil tem desempenhado papel importante no desenvolvimento da civilização humana ao longo de vários milênios. É considerada uma das principais indústrias do mundo de forma que a demanda de produtos têxteis aumenta rapidamente junto com o crescimento exponencial da população mundial no século 21 (HEYMANN, 2011).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2011) estima-se que o comércio têxtil de confecção no mundo chegue a US\$ 856 bilhões, sendo o Brasil responsável por aproximadamente 0,6% deste valor.

Pela Figura 1 pode-se observar o crescimento do comércio mundial em produtos e confeccionados têxteis de 1980 até 2014.

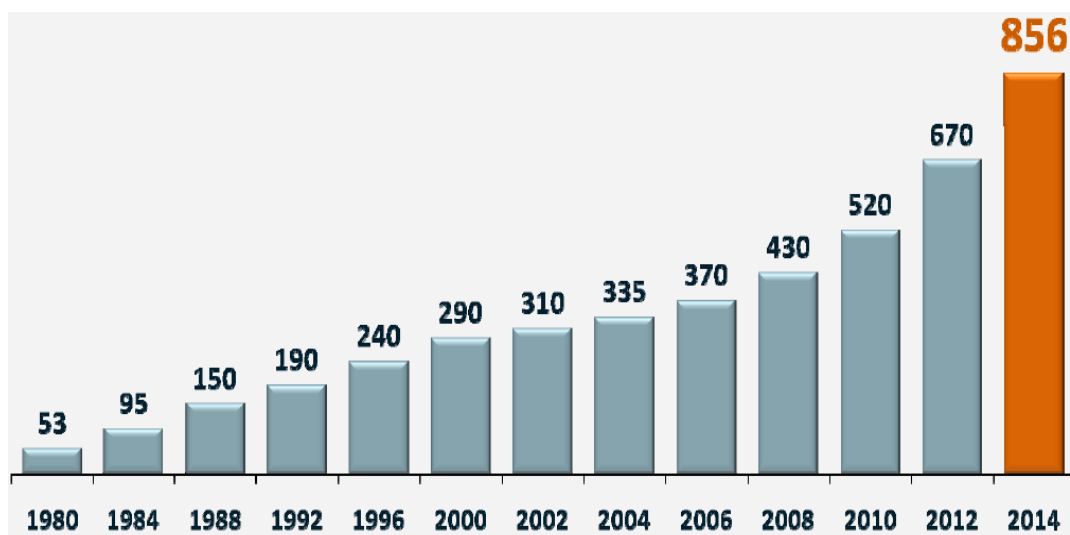


Figura 1 - Comércio mundial de têxteis ao longo dos anos em bilhões de dólares

Fonte: Werner Internacional, 2011

O mercado têxtil do Brasil consiste de aproximadamente 30.000 indústrias, entre fiações, tecelagens, malharias, estamparias, tinturarias e confecções, que geram cerca de 1,6 milhões de empregos formais, com faturamento de US\$ 33 bilhões no ano de 2006. O Brasil é o sexto maior produtor têxtil do mundo com consumo anual de 1.400.000 t de matérias-primas, tais como, pluma de algodão, lã, fio de seda, poliéster, dentre outras (SANTANA, 2010).

Na Tabela 1 pode ser observada a importância da cadeia produtiva têxtil brasileira, frente ao agregado da indústria de transformação no país. Percebe-se que os têxteis participaram com 5,5% da receita líquida da indústria de transformação em 2010. Em termos de pessoal ocupado, sua participação foi ainda mais significativa, com 16,4% do emprego total da indústria de transformação nacional, segundo estimativas do Instituto de Estudo e Marketing Industrial (IEMI) para o mesmo.

**Tabela 1 - Valor da produção e pessoal empregado no trabalho em 2010**

	<b>Produção</b>	<b>Ocupação (Milhões de pessoas)</b>
Cadeia Têxtil (bilhões de dólares)	60,5	1.680,0
Indústria de Transformação (mil)	1.101,8	10.192,6
Participação percentual (%)	5,5%	16,4%

Fonte: Elaborado com dados do IEMI/IBGE (2011).

Na indústria de tingimento têxtil, as etapas que compõem o processo produtivo são:

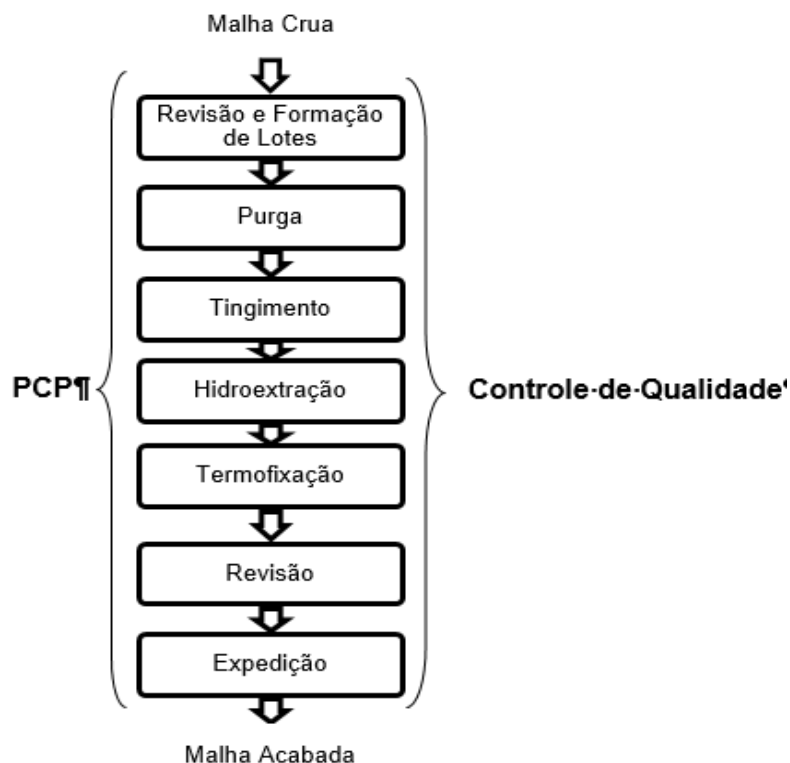
- revisão e formação de lotes nas quais ocorre revisão dos tecidos para verificação de defeitos na malha;
- purga para limpeza do tecido retirando óleos, graxas, poeiras, dentre outras impurezas, permitindo tingimento uniforme principalmente em cores escuras;
- tingimento para colorir o tecido de maneira permanente;
- hidroextração, processo no qual ocorre extração do excesso de água dos tecidos;



- termofixação para proporcionar a estabilidade dimensional do tecido, ocorre após a purga e antes do tingimento;
- revisão e expedição para detectar prováveis defeitos no tecido e formar rolos com metragens adequadas para expedição e;
- plano e controle da produção (PCP) realizado pela coordenação dos departamentos com vistas ao atendimento das solicitações de vendas e controle de qualidade. Assim como o PCP, esta etapa ocorre durante todas as etapas dentro do processo industrial afim de verificar se os padrões de qualidade estão sendo obedecidos (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Kammradt (2004) e Khandegar *et al.* (2013) indicam que os principais processos das indústrias têxteis são dimensionamento, lavagem, branqueamento mercerização, tingimento, impressão e acabamento. O processo de tingimento tem três etapas que são consideradas importantes: montagem, fixação e tratamento final.

Na Figura 2 pode ser observado um fluxograma com as etapas de uma indústria e tinturaria têxtil.



**Figura 2 - Fluxograma das etapas de produção de uma indústria de tinturaria têxtil**

Fonte: Oliveira, 2009.

### 2.1.1 Água na indústria têxtil

De acordo com Sanin (1997) e Quadros (2005), o setor industrial têxtil é responsável por cerca de 15% da água consumida pelas indústrias. Dessa forma, a Lei Federal nº 9.433/97 (BRASIL, 1997) que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos e as Resoluções 357/05 (BRASIL, 2005) e 430/11 (BRASIL, 2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) têm sido utilizadas na proteção da qualidade das águas.

A água é usada em indústrias têxteis como meio de transporte e mistura de produtos químicos e remoção do excesso de produtos indesejáveis para o substrato têxtil, sendo basicamente utilizada em todas as etapas do processamento têxtil como, lavagem, tingimento e amaciamento (TWARDOKUS, 2004).

Como exemplo Hart (1994) verificou variação no consumo de água em diferentes etapas do processo produtivo têxtil em cem indústrias, principalmente nas fases de preparação e lavagem (Tabela 2). O principal fator que influencia diretamente na quantidade de água gasta é a relação de banho utilizada nas máquinas na etapa de tingimento (TWARDOKUS, 2004).

Na Tabela 2 são apresentados dados do consumo de água por massa de tecido produzida em cada setor de atividade.

**Tabela 2 - Consumo de água por setor de atividade têxtil**

Tingimento de:	Consumo de água/massa produzida (L/kg)	Intervalo de variação (L/kg)
Fios acrílicos e <i>nylon</i>	130	80-170
Fios acrílicos, <i>nylon</i> e algodão	180	130-350
Malha de algodão	120	80-160
Malha de algodão e poliéster	110	90-170
Tecido plano de algodão	110	85-130
Tecido plano de seda e viscose	100	80-150

Fonte: Adaptado de Hart (1994).

Os processos têxteis que geram a maior parte dos efluentes são: tinturaria, estampagem e acabamento. Cada etapa dos processos de tingimento requer lavagens sucessivas que representam de 60% a 90% do consumo de água total. O efluente têxtil contém uma mistura complexa de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, que são liberadas durante as várias operações industriais (HASSEMER e SENS, 2002; PENG e FAN, 2005).

Este setor industrial é dominado por pequenas e médias empresas e é um dos que apresentam elevada relação de volume de água consumido por material têxtil processado. Este processo varia de acordo com máquinas, métodos, substratos, tipos de fibras e fios utilizados no processamento industrial. (HASANBEIGI, 2012).

## 2.2. CORÂNTES TÊXTEIS

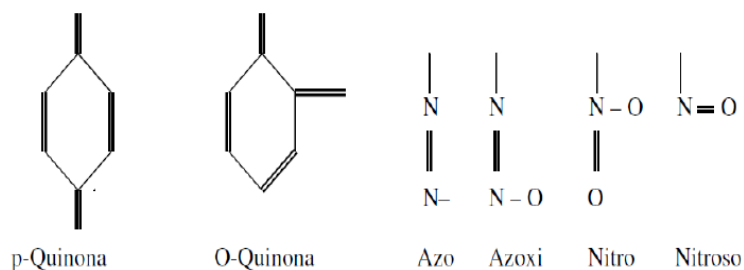
O processo de tingimento é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de produtos químicos, tais como corantes, surfactantes, sabonetes, gorduras, ceras, óleos, solventes e sais. Durante as fases de processamento de têxteis, uma fração elevada dos produtos químicos orgânicos e inorgânicos utilizados são descarregadas para a corrente de águas residuárias, que constitui preocupação ambiental (VERMA *et al.*, 2012; ARAÑA *et al.*, 2013).

Segundo Abiquim (2010) os corantes têxteis são compostos orgânicos que possuem capacidade de atribuir cor a uma fibra ou substrato, sob condições de técnicas preestabelecidas. Ou seja, são substâncias que impregnam as fibras de substrato têxtil reagindo ou não com o material durante o processo de tingimento.

A molécula do corante utilizada para tingimento de fibras pode ser dividida em duas partes principais, a estrutura que é responsável pela fixação à fibra e o grupo cromóforo responsável pela cor. Dessa forma, os corantes podem ser classificados de acordo com a constituição química ou de acordo com o método pelo qual são fixados às fibras (GREGORY, 1990; GUARATINI e ZANONI, 2000; KUNZ *et al.*, 2002).

De acordo com sua estrutura química e com o tipo de interação que o corante realiza com o substrato, os corantes são classificados como azos, nitrofenólicos, nitrosfenólicos, triarilmetanos, antraquinônicos, ftalocianínicos, vinilsulfônicos, pirimidínicos e triazínicos (CATANHO *et al.*, 2006; SOUZA, 2006).

Na Figura 3 podem ser observados os grupos cromóforos dos corantes utilizados em indústrias têxteis.



**Figura 3 - Grupos Cromóforos responsáveis pela cor dos corantes.**

Segundo Tkardowus (2004) dos grupos cromóforos, representados pela Figura 3, o grupo azo é a classe química mais importante e mais utilizada pelas indústrias de tingimento com participação de 50% a 65% das formulações comerciais.

Estes corantes são caracterizados por apresentarem um ou mais agrupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos (CHUNG e STEVENS, 1993; NIGAM *et al.*, 1996; KUNZ *et al.*, 2002; OLIVEIRA, 2005; ERDEMOGLU, *et al.*, 2008).

Na Tabela 3 são listadas as definições dos corantes classificados segundo o modo de fixação.

**Tabela 3 - Classificação dos corantes pela fixação a fibra têxtil**

<b>Classificação dos corantes</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicações/tipo de fixação</b>	<b>Estimativa de perdas em efluentes (%)</b>
Ácidos	Aniônicos, altamente solúveis em água, pouco resistentes a lavagem.	Lã, seda, couro e lã	<5
Básicos	Catiônicos, solúveis em água.	Fibras acrílicas	2-3
Diretos	Aniônico, altamente solúvel, podem ser aplicados em solução aquosa diretamente sobre as fibras em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Menor teor no efluente	Lã, seda e algodão	15-20
Dispersos	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensão coloidal que formam soluções sólidas com as fibras em suspensão, bem resistentes à lavagem	Algodão, poliéster, <i>nylon</i>	<5
Reativos	Aniônicos, altamente solúveis, bem resistentes à lavagem.	Algodão, lã, celulose	20-25
À cuba	Coloidais após reação com a fibra, insolúveis São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel.	Algodão e viscose	5-20

Fonte: Adaptado de Sottoriva, 2002

Silva (2006) afirma que cerca de 15% da produção mundial de corantes é descartada para o ambiente durante sua síntese, processamento ou aplicação. Segundo Guaratini (2000) isso ocorre pois a fixação do corante é feita através de reações químicas e etapas de lavagens e banhos. Sendo assim, cerca de 90% do corante original ou corante hidrolisado que não foi fixado à fibra acaba devolvido ao ambiente nos efluentes têxteis.

Isso se torna um problema ambiental, pois a presença, mesmo em pequena quantidade de corante é visível e afeta negativamente a estética, transparência da água solubilidade de gases na água, e também a segurança da vida aquática. A maioria destes corantes são cancerígenos e perigosos e representam sério risco ambiental (SWAMI *et al.*, 2012).

### 2.3. EFLUENTES TÊXTEIS

A indústria têxtil envolve ampla gama de equipamentos e processos nos quais são gerados efluentes com concentrações elevadas de sólidos suspensos totais, matéria orgânica, corante residual, sais, acidez/alcalinidade, auxiliares químicos e solventes de limpeza (KOLTUNIEWICZ *et al.*, 2008).

Nos processos têxteis são utilizados diversos produtos químicos e corantes que são solúveis em água e, portanto, pouco absorvidos e conseqüentemente eliminados do processo em fase aquosa. O efluente têxtil, com altas concentrações de corantes, afeta a intensidade com que a luz é absorvida pelas hidrófitas e fitoplâncton, o que reduz a fotossíntese e a concentração de oxigênio dissolvido no meio aquático, resultando em elevada concentração de matéria orgânica. Há, portanto, a necessidade de tratamento dos efluentes gerados nos processos têxteis (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2013).

Os efluentes têxteis são um dos efluentes industriais mais problemáticos devido ao uso de diferentes produtos químicos auxiliares (por exemplo, ácido, base, sal, corantes, materiais inorgânicos). Isto leva à produção de efluentes possuindo características complexas e variáveis (KOSEOGLU-IMER, 2013).

Estes efluentes têm como principal característica a coloração forte devido à utilização de corantes e variam amplamente em termos de composição devido à impureza regular em fibras e outros produtos químicos utilizados em diferentes processos. Dessa forma, estes apresentam características bastante peculiares que dependem do tipo de processamento e da fibra processada que, por sua vez, vai determinar os tipos de corantes e produtos químicos utilizados (SARASA *et al.*, 1998; ZANONI, 2001; SILVA, 2006; KHANDEGAR *et al.*, 2013).

Pela Tabela 4 pode-se observar algumas características físico-químicas de efluentes têxteis estudados por diversos autores.

**Tabela 4 - Características físico-químicas dos efluentes têxteis**

pH	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	ST (mg/L)	SS (mg/L)	Autores
10-11	-	-	950	-	-	Kunz (2001)
5-10	60 kg/t	-	-	70	25	CPRH (2001)
8-13	150-800	-	-	1000-1600	50-200	Schifter <i>et al.</i> (2004)
10, 1	-	1805	1799,25	-	-	Kammradt (2004)
8-11	-	-	-	100-1600	30-50	Dellamatrice (2005)
5,6	-	1178	-	-	-	Silva (2006)
6-12	60-600	-	-	-	-	Vasques (2011)

Nota: DBO = demanda bioquímica de oxigênio, DQO = demanda química de oxigênio, COT = carbono orgânico total, ST = sólidos totais, SS = sólidos suspensos

Dentre os principais poluentes desses efluentes, estão principalmente os produtos químicos orgânicos e inorgânicos, tais como agentes de acabamento, agentes tensoativos, inibidores ativos, compostos clorados, sais, substâncias de tingimento, fosfato total, sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão e sólidos totais. Os corantes são os principais contaminantes e devem ser removidos antes da descarga do efluente no recurso hídrico (KHANDEGAR *et al.*, 2013).

Os efluentes têxteis normalmente são muito difíceis de tratar, uma vez que os corantes são moléculas orgânicas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis à luz, calor e agentes oxidantes (SUN *et al.*, 2003).

De acordo com Khandegar *et al.*, (2013) a remoção da cor de águas residuárias pode ser relativamente mais importante do que a remoção de substâncias orgânicas solúveis incolores pelo risco de contaminação e aumento de matéria orgânica em termos de DQO causada pelos corantes.

### 2.3.1 Tratamento de efluentes têxteis

Os principais processos de tratamento utilizados são físico-químicos (floculação, coagulação, decantação, adsorção em carvão ativado) e biológicos (CHAKRABORTY, 2005; TÜRGAY, 2011 e SARAYU, 2012). No tratamento biológico, os lodos ativados são os processos mais utilizados (KUNZ, 2002, CRINI *et al.*, 2006; KHANDEGAR *et al.*, 2013).



Os processos de tratamento de efluentes como decantação e floculação apresentam eficiência na remoção de material particulado e em suspensão coloidal, mas não apresentam eficiência significativa de remoção para cor (KAMMRADT, 2004).

Devido ao custo mais acessível e a facilidade de implantação, quando comparados aos processos físico-químicos, os sistemas biológicos são os mais utilizados em indústrias têxteis. A principal desvantagem dos sistemas biológicos é o acúmulo de lodo, uma vez que seu reaproveitamento é inviável pela possível presença de metais pesados, sulfetos e corantes adsorvidos durante o tratamento (SOTTORIVA, 2002). Neste tipo de tratamento são utilizados microorganismos para degradação da matéria orgânica faz uso direto de microrganismos (DAYARAM e DASGUPTA, 2008) ou aplicação de enzimas purificadas isoladas a partir dos organismos (HU *et al.*, 2009; GRASSI *et al.*, 2011.; WANG *et al.*, 2011).

Os tratamentos biológicos incluem processos anaeróbios, filtros biológicos, lodos ativados, dentre outros. Os microrganismos, tais como algas, fungos, bactérias e leveduras são capazes de degradar determinado tipo de corantes. No entanto, sua aplicação é limitada pois alguns corantes não são facilmente degradados e alguns microrganismos são sensíveis à toxicidade (SHAO *et al.*, 2000).

Nas indústrias têxteis de médio e grande porte, os processos de tratamento utilizados são sistemas físico-químicos, seguidos de tratamento biológico por lodos ativados, com remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes (BRAILE e CAVALCANTI, 1993; BENVENUTI, 2013).

Conceição *et al.* (2013) analisaram o tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante azul índigo por meio de um reator UASB seguido por uma unidade de adsorção. Os materiais adsorventes utilizados foram carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar.

Os autores verificaram no sistema de tratamento, remoção de matéria orgânica (DQO) e cor verdadeira de 84% e 69%, respectivamente. A remoção de cor por meio do bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente alternativo foi de 85%, na condição de 30 g de adsorvente por litro de efluente, e duração total do ensaio de 360 min.

No tratamento de efluentes têxteis, tecnologias avançadas, tais como ozonização e outros processos oxidativos, têm sido aplicadas para remoção de corante (SHAO *et al.*, 2012; BYBERG *et al.*, 2013; SHARMA *et al.*, 2013; SOARES *et al.*, 2014).

Na Tabela 5 podem ser observados diferentes processos de tratamento para efluentes têxteis, com suas principais vantagens e desvantagens.

**Tabela 5 - Processos físico-químicos de tratamento e suas respectivas vantagens e desvantagens na remoção de corantes de efluentes têxteis**

Processos físico-químicos	Vantagens	Desvantagens
Reagente Fenton	Descoramento efetivo de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado em fase gasosa: sem alteração de volume	Tempo de meia-vida curto (20 min)
Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de sub-produtos
Destruição eletroquímica	Compostos gerados não são perigosos	Elevado custo de energia
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Elevado custo
Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Troca iônica	Regenerável: não há perda de adsorvente	Não efetiva para todos os corantes
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Produção significativa de lodo

Fonte: Adaptado de Robinson *et al.* (2001).

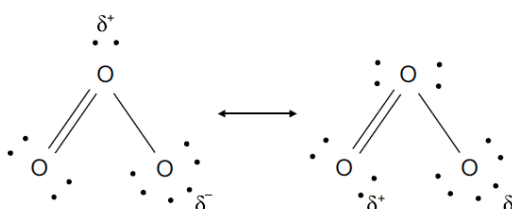
Segundo Silva (2006) ozonização mostra-se um método adequado para eliminação dessas substâncias resistentes à degradação nos sistemas convencionais de tratamento.

## 2.4 OZÔNIO

O ozônio é um gás alotrópico do oxigênio e teve aplicação inicial na década de 70 para desinfecção de água, a fim de remover cor, sabor e odor (Silva, 2006). Desse modo, sua instabilidade é uma característica desejável, pois quando o efluente é lançado no ambiente não haverá oxidante que possa ser danoso à biota aquática (ORNELAS e AISSE, 2004).

### 2.4.1 Estrutura do ozônio

A estrutura da molécula do ozônio é como um triângulo triatômico alotrópico com duas ligações oxigênio-oxigênio com comprimento de ligação de  $1,278 \pm 0,003 \text{ \AA}$  (SILVA, 2006). A ressonância da estrutura das moléculas de ozônio é mostrada na Figura 4.



**Figura 4 - Formas do ozônio devido à ressonância magnética**  
Fonte: Langlais *et al.* (1991)

### 2.4.2 Propriedades físico-químicas

O ozônio é um gás instável com odor característico e pode variar de incolor a azulado. Em atmosfera com concentração superior acima de 0,25 mg/L, este gás é considerado perigoso de modo que, exposições a concentrações

moderadas deste gás causam irritação no sistema respiratório e nas mucosas oculares. Em concentrações maiores e com aumento do tempo de exposição, este gás causa dores de cabeça e náuseas (ARMAROLI, 2007). Algumas características relevantes do ozônio estão apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6 - Características Físico-Químicas**

<b>Propriedades Físico-químicas</b>	<b>Valor</b>
Massa molar	47,998 g.mol <sup>-1</sup>
Ponto de Fusão	-192,5 °C
Ponto de Ebulição	-111,9 °C
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão Crítica	5,46 MPa
Massa Volumétrica a 0 °C e 1 atm	2,15 g.L <sup>-1</sup>
Entalpia a partir de O <sub>2</sub>	142,12 kJ/mol O <sub>3</sub>
Comprimento de onda de máxima absorção	253,7 nm
Potencial de Oxidação a 25 °C	2,076 V

Fonte: Adaptado de Silva (2006).

De acordo com Parson e Willians (2004), a oxidação pode ser gerada a partir de compostos inorgânicos, em que se tem a remoção de elétrons para produzir um maior estado de oxidação; ou de compostos orgânicos, em que a combinação do material carbonáceo com o oxigênio produz um composto mais oxigenado.

Segundo Khandegar (2013), o ozônio possui ação oxidante melhor do que o cloro e outros compostos (peróxido de hidrogênio, peróxido de potássio). O potencial de oxidação do ozônio é de 2,07 em comparação com 1,36 do cloro e 1,78 do peróxido de hidrogênio. Dessa forma é capaz de degradar pesticidas, hidrocarbonetos clorados, fenóis, e hidrocarbonetos aromáticos (MASTEN e DAVIES, 1994, CHAMARRO *et al.*, 1996; KAMMRADT, 2004).

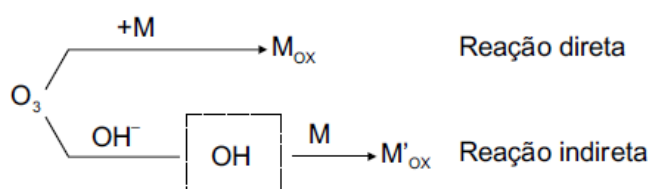
O potencial de oxidação dos principais oxidantes pode ser observado na Tabela 7.

<b>Tabela 7 - Potencial de oxidação dos principais oxidantes</b>	
<b>Oxidante</b>	<b>Potencial de Oxidação</b>
Radical Hidroxila (OH <sup>-</sup> )	2,80
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,78
Dióxido de Cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Cloro (Cl)	1,36

Fonte: Adaptado de GRABOWSKI (2006).

### 2.4.3 Mecanismos de ação do ozônio em solução aquosa

Os mecanismos de ação do ozônio em solução aquosa podem ocorrer a partir de dois mecanismos de reação distintos: reação direta, em que o O<sub>3</sub> molecular reage diretamente com o composto; e reação indireta, em que os radicais •OH formados a partir da decomposição do ozônio são responsáveis pela reação com os compostos orgânicos (HOIGNÉ E BADER, 1977; BABLON *et al.*, 1991; GOTTSCHALK *et al.*, 2010). Na Figura 5 podem ser observados os caminhos das reações do ozônio em soluções aquosas.



**Figura 5 - Reatividade do ozônio em soluções aquosas**

Fonte: Adaptado de Langlais *et al.* (1991).

As reações diretas do ozônio molecular com compostos dissolvidos são bastante lentas e seletivas. Já as reações indiretas são consideradas mais rápidas e menos seletivas que as reações diretas, podendo reagir de forma mais fácil e rápida com os diversos constituintes orgânicos presentes na água (LAPOLLI *et al.*, 2001).

Von Gunten (2003) destaca que para diferentes aplicações, as duas espécies de ozônio (O<sub>3</sub> molecular e radicais •OH) possuem importâncias

diferentes. Enquanto a desinfecção ocorre a partir da reação com o ozônio molecular, o processo de oxidação pode ocorrer por meio de ambas as espécies oxidantes.

Segundo o mesmo autor, a desinfecção e a oxidação podem ocorrer simultaneamente se a reação direta com o ozônio é responsável pela oxidação. Caso contrário, se os compostos mostram-se resistentes à oxidação direta, o ozônio é transformado em radicais  $\cdot\text{OH}$ , o que resulta na menor eficiência do processo em relação à desinfecção.

#### 2.4.3.1 Reações Diretas

A maioria das reações diretas do ozônio com compostos orgânicos são baseadas na divisão da dupla ligação carbono = carbono comportando-se como um dipolo (agente 1,3-dipolo), um agente eletrofílico em aromáticos e um agente nucleofílico na dupla ligação C = N (BABLON *et al.*, 1991b).

Devido a sua estrutura dipolar, a molécula de ozônio reage com compostos insaturados, ou seja que possuem duplas ou triplas ligações e dessa forma constitui uma estrutura cíclica chamada de ozonido (mecanismo de Criegee) (BABLON *et al.*, 1991).

Segundo a mesma autora, o ozonido primário gerado, quando em solução protônica, se decompõe em compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e íons híbridos (compostos químicos eletricamente neutros, mas com cargas opostas em diferentes átomos) que podem se converter em compostos carbonílicos e peróxido de hidrogênio.

As reações eletrolíticas ocorrem em sítios moleculares com elevada densidade eletrônica e principalmente em soluções em que compostos aromáticos sejam verificados. Os grupos doadores de elétrons (OH, NH<sub>2</sub> e compostos similares) localizados que estão localizados no ciclo aromático possuem elevada densidade eletrônica nos carbonos localizados nas posições *orto* e *para*, sendo mais reativos com o ozônio. Exemplos dessa situação são reações com anilina e fenol (LAPOLLI, 2001).

A hidroxilação ocorre quando compostos aromáticos são substituídos por grupos receptores de elétrons ( $-\text{COOH}$  e  $-\text{NO}_2$ ), que por sua vez, apresentam baixa densidade eletrônica e reagem fracamente com o ozônio. Para estes compostos (aldeídos, acetonas e ácidos), são caracterizadas as reações nucleofílicas que ocorrem essencialmente nos sítios com *déficit* eletrônico (LANGLAIS *et al.*, 1991).

As reações diretas são altamente seletivas. Somente aqueles compostos contendo grupos funcionais altamente atacados via ozônio eletrofílico tornam-se oxidados. A reação direta não funciona para oxidar poluentes derivados de solventes como alcanos, benzenos ou compostos organoclorados. Contudo, hidrocarbonetos poliaromáticos, compostos fenólicos, aminas livres (não protonadas) ou sulfitos podem ser oxidados via reação direta. Os produtos da ozonização de compostos orgânicos normalmente são espécies químicas mais polares (em geral ácidos), menos voláteis e menos lipofílicas e tendem a ser menos odorosas e tóxicas (LAPOLLI, 2001).

#### 2.4.3.2 Reações indiretas

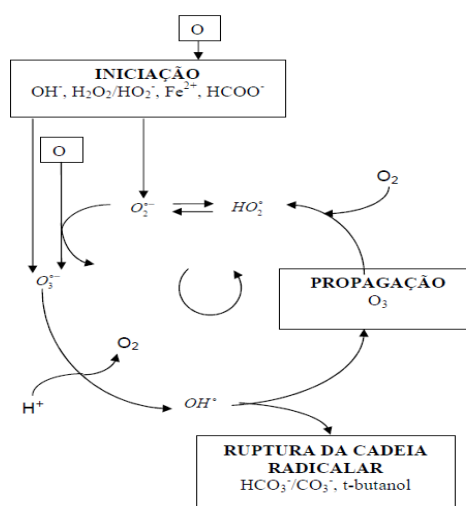
As reações indiretas são favorecidas em meio alcalino e ocorre com a decomposição do ozônio na água e formação dos radicais hidroxilas  $\text{OH}^\bullet$ . Três diferentes etapas são consideradas na reação: iniciação radicalar e finalização (GOTTSCHALK *et al.*, 2000; VON GUNTEN, 2000; KUNZ *et al.*, 2002). Esta decomposição é ilustrada na Figura 6.

- Iniciação radicalar: a molécula de ozônio se decompõe para formar radicais livres, espécies extremamente reativas e pouco seletivas. Esta decomposição do ozônio depende de parâmetros, tais como: pH, velocidade de reação do ozônio molecular reage com o substrato e os solutos e presença de substâncias que favorecem a formação do radical hidroxila. Os iniciadores de radicais livres são os compostos capazes de induzir a formação do íon superoxidado  $\text{O}^\bullet$  a partir de uma molécula de ozônio. Dentre esses compostos, pode-se citar:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HO}^-$ , cátions metálicos, ácido fórmico, peróxido hidrogênio

e luz ultravioleta que fornece energia necessária para ruptura homolítica de uma ligação oxigênio-oxigênio (Von Gunten, 2000).

- Propagação: os radicais reagem para gerar outros radicais. Esta etapa é diretamente influenciada pela presença de propagadores de radicais, isto é, os compostos capazes de regenerar o íon superóxido a partir de um radical hidroxila  $^{\circ}\text{OH}$ .

- Finalização: os radicais reagem entre si ou com outras moléculas para formar uma molécula inerte. As reações finais produzem espécies não radicalares a partir de espécies radicalares.



**Figura 6 - Esquema das reações radicalares em meio aquoso**

Fonte: adaptada de López, 2004

Melhores resultados com a ozonização em meio alcalino, foram atribuídos ao fato dos radicais hidroxila possuírem potencial oxidante mais alto do que o ozônio molecular em diversos estudos. Dessa forma a oxidação por reação indireta ocorre de forma mais rápida do que por meio da reação direta (BABLON *et al.*, 1991; FARIA *et al.*, 2009; GOTTSCHALK *et al.*, 2010; KUSVURAN *et al.*, 2010; SHAO *et al.*, 2012).



#### 2.4.4 Principais fatores que afetam as reações com ozônio

O nível de decomposição do ozônio depende da temperatura, pH, concentração de ozônio e concentração de promotores (OH<sup>-</sup>) e inibidores na água (COD e alcalinidade) (TAKIĆ *et al.*, 2004). A eficiência do ozônio na degradação do contaminante alvo será determinada em função das condições de decomposição do oxidante. Dependendo da qualidade e da quantidade de compostos oxidáveis e também de fatores como temperatura, pH e concentração de "sequestradores" o tempo de reação pode mudar de poucos segundos para alguns minutos (CSÉFALVAY *et al.*, 2007).

A temperatura tem efeito direto sobre a solubilidade do ozônio, de forma que em temperaturas elevadas há redução da solubilidade do oxidante na água. Por outro lado, a decomposição do ozônio torna-se mais rápida em temperaturas mais elevadas (CSÉFALVAY *et al.*, 2007; ERSHOV *et al.*, 2009) e a taxa de reação do ozônio com o substrato também tende a aumentar (BABLON *et al.*, 1991), uma vez que sua habilidade de oxidação aumenta.

Segundo Gottschalk *et al.* (2000), o aumento da temperatura em 10 °C pode dobrar a taxa de reação do ozônio. Temperaturas muito elevadas, no entanto, tendem a reduzir a eficiência global do processo de oxidação, em virtude da redução da quantidade de ozônio disponível para ocorrência da reação (YASAR *et al.*, 2007).

Os mesmo autores observaram redução na eficiência de remoção de DQO (demanda química de oxigênio) quando a temperatura aumentou de 30 para 60 °C. Cséfalvay *et al.* (2007) observaram redução no tempo de decomposição com o aumento da temperatura, com desaparecimento do ozônio após 600 s para 8 °C e 200 s para 27 °C.

Como destaca Von Gunten (2003), o pH da água é considerado um fator importante devido a presença de íons hidróxido, os quais são responsáveis pela etapa de iniciação na decomposição do ozônio. O aumento na concentração de íons OH<sup>-</sup> em virtude do maior pH na água, tende a acelerar a fase de iniciação de decomposição do ozônio.

Os radicais  $\bullet\text{OH}$  apresentam potencial oxidativo mais elevado e são menos seletivos em comparação ao ozônio molecular de modo que a taxa de reação com os constituintes tende a ser aumentada. Ershov e Morozov (2008) observaram um aumento substancial na taxa de decomposição do ozônio com aumento do pH de 4 para 8, sendo o valor de pH na solução e restabelecido após a completa decomposição do ozônio.

Segundo Gottschalk *et al.* (2000), a reação direta é predominante em meio ácido ( $\text{pH} < 4$ ), enquanto que a reação indireta é predominante em meio alcalino ( $\text{pH} > 10$ ). Ambas as reações podem ser encontradas quando o pH é neutro.

Outro fato que pode afetar as reações e decomposição do ozônio são os chamados “sequestradores ou inibidores”, que competem pela reação com os radicais  $\bullet\text{OH}$ , limitando, assim, a ação do oxidante.

Dentre essas substâncias, a matéria orgânica natural e espécies carbonatadas como o bicarbonato de sódio.

Segundo Von Gunten (2003) a MON pode afetar a estabilidade do ozônio diretamente, a partir de sua reação direta com a molécula de  $\text{O}_3$  ou indiretamente, através do sequestro dos radicais  $\bullet\text{OH}$ . Cséfalvay *et al.* (2007), afirmam que os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem apresentar taxa de reação constante mais elevada com os “sequestradores” do que com o ozônio..

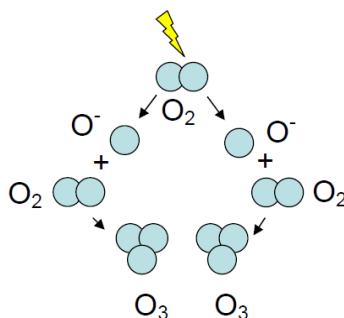
## 2.5 OZONIZAÇÃO

A tecnologia mais comum para produção de ozônio é o Processo Corona, no qual um gás seco, ar ou oxigênio puro, é submetido a uma descarga elétrica silenciosa. Esta é tecnologia a mais utilizada nos geradores de ozônio para produção comercial (HOIGNÉ, 1976; SILVA, 2003).

O processo Corona 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 (CHANG *et al.*, 1991).

O campo elétrico gerado fornece energia suficiente aos elétrons para que estes rompam as duplas ligações da molécula de  $O_2$ , gerando dois átomos de oxigênio que reagem com outra molécula de  $O_2$  para formar  $O_3$ , gerando o gás ozônio. Este gás possui alto poder oxidante e apresenta melhor eficiência se for produzido a partir de oxigênio (SILVA, 2008). De forma que uma molécula de ozônio nada mais é do que uma molécula de oxigênio que recebeu um átomo de oxigênio extra por uma descarga elétrica de alta tensão.

O Processo Corona pelo qual o ozônio é gerado pode ser observado na Figura 7.



**Figura 7 - Esquema do Processo Corona para geração de Ozônio**  
Fonte: adaptado de Silva (2008)

Segundo Kasprzyk-Hordern (2003), a ozonização é um dos métodos de oxidação eficazes para tratar água e águas residuárias. Como o ozônio destrói as cadeias de moléculas de conjugados de corantes que imprimem cor (GÄHR, 1994; SEVIMLI, 2002), a ozonização se torna uma tecnologia muito eficaz no tratamento de efluentes têxteis, sendo considerada uma das alternativas mais promissoras para resolver a problemática da cor (CHU e MA, 1998; PEYTON e GLAZE, 1988; BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2001; KOCH *et al.*, 2002; ZHAO *et al.*, 2004, IRANIFAM, 2011; SHARMA, 2013).

Segundo Rice (1981) o ozônio é usado no tratamento de água e efluentes na:

- Desinfecção bacteriana, descoloração, desodorização e desintoxicação de efluentes e melhoria da biodegradabilidade;

- Inativação de vírus;
- Oxidação de ferro solúvel e/ou manganês;
- Remoção de cor (oxidação);
- Remoção de algas (oxidação);
- Oxidação de compostos orgânicos.

Na Tabela 8 podem ser observadas vantagens e desvantagens do processo de ozonização.

**Tabela 8 - Vantagens e Desvantagens do processo de ozonização**

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
O ozônio é mais eficiente que o cloro, cloraminas e dióxido de cloro para inativação de vírus, <i>Cryptosporidium</i> e <i>Giardia</i>	Baixas dosagens de ozônio podem não ser efetivas na inativação de alguns vírus, esporos e cistos
Possui alto potencial de oxidação, sendo eficiente para remoção de corantes.	Deficiência dos métodos de injeção de ozônio
Remove a cor e oxida os corantes de forma mais rápida e eficiente do que outros processos de tratamento	A geração de ozônio requer muita energia devendo ser gerado no local de uso
Por ser gerado no local, existem poucos problemas associados à segurança do transporte e manuseio	O ozônio é extremamente irritante e possivelmente tóxico, portando o gás não é utilizado deve ser destruído para prevenir a exposição dos trabalhadores.
Eleva a concentração de oxigênio dissolvido no efluente, podendo assim eliminar a necessidade de reaeração e também a necessidade de elevar a concentração de oxigênio dissolvido no corpo receptor	Subprodutos orgânicos halogenados são formados particularmente na presença de bromo e matéria orgânica
Tratamento de água com ozônio não conduz a elevação dos sólidos totais dissolvidos	Decai rapidamente em altos valores de pH e temperaturas

**Fonte: Adaptado de Vigneswaran e Visvanathan (1985); Usepa (1999c); Wef (1996).**

A ozonização é empregada principalmente para quebrar as moléculas de corantes, de forma que o pré-tratamento com ozônio é um método promissor de oxidação dos corantes transformando-os em degradáveis. Mesmo que a

oxidação por ozônio seja capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos, ainda pouco se sabe sobre a cinética da ozonização e seus produtos de reação com os corantes (KAMMRADT, 2004).

A ozonização possui vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como na oxidação com cloro, no entanto tem como desvantagem seu tempo de meia vida de aproximadamente 20 min. Este tempo pode ser reduzido ainda mais se a estabilidade for afetada pela presença de sais, pH e temperatura (KMMRADT, 2004).

Somensi (2006) tratou três amostras de efluentes têxteis com diferentes concentrações de matéria orgânica (em termos de DQO) em tempos diferentes pelo processo de ozonização. A ozonização ocorreu através de um gerador de ozônio da marca OZ 20-ECONOTO (ProMinent Brasil Ltda), alimentado com ar e capacidade de produção de 20 gO<sub>3</sub>/h a vazão de ar de 0,45 m<sup>3</sup>/h.

A primeira amostra com DQO de 671 mg/L foi submetida ao processo de ozonização por 150 min, sendo obtida DQO de 520 mg/L; a segunda amostra com DQO de 545 mg/L por 180 min sendo obtida DQO de 437 mg/L; e a terceira amostra com DQO de 880 mg/L por 210 min, sendo obtida DQO de 602 mg/L. Ao final obteve-se eficiência média de remoção da matéria orgânica em termos de DQO de aproximadamente 24,8%.

Silva (2006) avaliou a eficiência da ozonização na degradação dos corantes Orange II e Acid Red 27, em meio salino e em valores de pH de 5,0, 7,5 e 9,0. A ozonização foi realizada em uma coluna de borbulhamento com um gerador de ozônio da marca Trailigaz Labo, modelo LOX-SP, alimentado com oxigênio puro e produção de 20 gO<sub>3</sub>/h. A autora obteve remoção de cor significativa pelo processo de ozonização nas três condições de pH, sendo mais efetiva em meio ácido com quase total remoção de aproximadamente 96% em 40 min de tratamento.

### 2.5.1 Subprodutos da Ozonização

Devido ao alto potencial de oxidação do ozônio, existe preocupação quanto à natureza dos subprodutos formados e sua possível toxicidade (PARASKEVA *et al.*, 2005 e MONARCA *et al.*, 2000). Entretanto, devido à dificuldade prática de identificar e quantificar compostos individuais, são poucas as informações quanto aos subprodutos formados pela ozonização (SILVA, 2008).

Mesmo com a escassez de informações, alguns compostos específicos como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, têm sido identificados como subprodutos da ozonização (MILTNER *et al.*, 1992; CHIANG *et al.*, 1999).

Os intermediários e subprodutos formados na degradação de muitos corantes podem apresentar potencial altamente perigoso, como os dos corantes azo (aminas aromáticas), muito deles tóxicos e carcinogênicos (PÉREZ-URQUIZA *et al.*, 2000, MUTHUKUMAR *et al.*, 2001; MARTINS *et al.*, 2006). Esses compostos são difíceis de serem removidos da água devido à alta solubilidade e podem ser transportados pelo efluente e permanecer nos corpos receptores. Ainda assim, os corantes azo são considerados a maior classe de corantes utilizados na indústria têxtil (ABRAHAM, *et al.*, 2003).

A fim de avaliar o risco ambiental do tempo de exposição de corantes azo ao ozônio e das substâncias auxiliares de tingimento usados no acabamento em indústrias têxteis, os testes de toxicidade tem mostrado ser meio econômico e efetivo, e podem ser incluídos na rotina de monitoramento desses efluentes (WANG *et al.*, 2002).

## 2.6 ENSAIOS DE TOXICIDADE

Análises químicas são uma das formas mais comuns para monitoramento da poluição. Parâmetros como demanda química de oxigênio,

presença de contaminantes, dentre outros, são bastante empregados. Ainda assim, as análises químicas, na maioria das vezes, indicam apenas a natureza dos poluentes, não fornecendo informações sobre seus efeitos biológicos (PARVEZ *et al.*, 2008). Desta forma é necessária realização de ensaios ecotoxicológicos, caracterizados como complementos ideais para análises químicas e avaliação da toxicidade (MA *et al.*, 1999).

Alguns compostos tóxicos químicos ou biológicos podem causar distúrbios no metabolismo, na fisiologia e no comportamento de alguns organismos vivos. O bioensaio é feito para analisar essas mudanças e desta forma mensurar a toxicidade dos poluentes a um determinado ser vivo.

Deste modo, os testes ecotoxicológicos são muito úteis para identificação de impactos ambientais e o uso destes tem se mostrado uma alternativa para avaliação de contaminação aquática. Esses testes tendem a ser mais rápidos simples e baratos, e por isso muitos países tem adotado essa metodologia no monitoramento de efluentes e qualidade da água (ZHANG *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2007; MENDONÇA *et al.*, 2009).

Considerando que a toxicidade é uma variável dependente da concentração do agente tóxico e do tempo de exposição dos organismos a esse agente, são mais utilizados dois níveis de mensuração desta variável (LAPOLLI *et al.*, 2001):

- Toxicidade aguda: é a manifestação de um efeito em um curto espaço de tempo após administração de dose única de uma substância. Em geral, é o primeiro estudo realizado sobre uma substância quando não se tem noção ou somente noções teóricas, muito restritas, sobre a substância a ser estudada. O ensaio de toxicidade aguda permite estabelecer relação entre a dose administrada e a intensidade de efeitos adversos observados e calcular a dose ou concentração letal (DL 50 ou CL 50), expressão matemática da dose ou concentração da substância que provoca a morte de 50% da população exposta.
- Toxicidade crônica: o objetivo do estudo de toxicidade crônica é caracterizar o perfil toxicológico de uma substância em uma espécie, após exposição repetida e prolongada, acima de 90 dias.

Nas condições desse ensaio, devem manifestar-se os efeitos que necessitam de longo período de latência ou que são cumulativos

Independente do organismo empregado na avaliação da toxicidade é importante que este apresente algumas características como: seletividade e sensibilidade constante aos contaminantes, elevada disponibilidade e abundância, estabilidade genética, representatividade no seu nível trófico, importância ambiental e comercial, facilidade de cultivo e manutenção em laboratório, e ter sua biologia conhecida. Dentre os organismos testes comumente utilizados, destacam-se, as algas, crustáceos, peixes e bactérias.(COSTA *et al.*, 2008).

#### 2.6.1 Ensaio de toxicidade com *Daphnia similis*

Segundo Gutierrez *et al.* (2012), os microcrustáceos zooplanctônicos estão entre os grupos mais sensíveis a agentes estressores. Dentre eles estão os cladóceros que são utilizados com mais frequência em avaliações ecotoxicológicas por possuírem algumas características como sensibilidade a várias substâncias tóxicas, reprodução partenogenética, ampla distribuição, elevada densidade, rápido crescimento populacional, por serem pequenos e facilitar a aplicação dos testes (SARMA *et al.*, 2006)

A *Daphnia* (crustácea) comumente chamada de pulga d' água, é um organismo filtrador com importante papel no controle populacional de algas, que podem interferir na qualidade dos corpos hídricos. Além disso, este organismo constitui uma das principais fontes de alimento para peixes e invertebrados predadores (TATARAZAKO *et al.*, 2007).

Segundo Aragão *et al.* (2006), os testes de toxicidade mais comuns são feitos com os organismos *Daphnia magna*, *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, sendo o último organismo mais empregado para ensaios de longa duração. Dentre esses organismos a *Daphnia magna* é a mais utilizada.

No Brasil a espécie *Daphnia similis* tem sido usada nos ensaios de toxicidade aguda, mesmo que essa espécie não ocorra naturalmente no país,



ela é facilmente cultivada em condições de laboratório e mostra sensibilidade semelhante à *Daphnia magna* (COSTA *et al.*, 2008; BURATINI *et al.*, 2004).

Os ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis* mensuram valores de concentração que causam efeitos, como imobilidade, em 50% dos organismos expostos após período de 24 ou 48 h. (ABNT, 2004).

Segundo Domingues (2006), a *Daphnia similis*, é um organismo filtrador com 0,5 a 5,00 mm de comprimento, que se alimentam de algas, bactérias e matéria orgânica. A reprodução normalmente origina apenas fêmeas e é chamada de partenogenética. Os machos aparecem devido a algum tipo de estresse como falta de alimento, superpopulação ou mudanças ambientais. As fêmeas em condições adversas também podem dar origem a ovos de resistência denominados efípios e caracterizados pela coloração escura e rigidez.

## 2.7 CONSTANTE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO CORANTE

Constante cinética está associada ao movimento e cinética química analisa e estuda os fatores que influenciam a velocidade das reações químicas (MASTERTON, 1990). Desta forma é importante a determinação das constantes cinéticas em trabalhos que envolvem reações químicas como degradação de corantes.

As leis de velocidade da transformação constituem a cinética química que estuda reatores químicos, velocidades das reações químicas e fatores que influenciam nas reações. Dentre estes fatores destacam-se concentração, temperatura, pressão, natureza do solvente e do substrato (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2002).

Um dos principais objetivos da cinética química é a obtenção de uma expressão matemática que traduza o comportamento do sistema (LEVENSPIEL, 2000).

Em uma investigação cinética mede-se a concentração de um determinado parâmetro ou reagente ao longo do tempo e procura-se estabelecer uma lei que exprima a variação da velocidade de acordo com as concentrações

dos reagentes e assim determinar as velocidades específicas de reação (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2002).

A ordem da equação indica a proporção da velocidade com a ordem, ou seja, se a equação for de segunda ordem, a velocidade da reação química é proporcional à segunda potência da concentração de um reagente. A ordem global das reações pode variar e, para diferentes valores, tem-se reação de ordem zero; primeira ordem e de segunda ordem (LEVENSPIEL, 2000).

## 2.8 APLICAÇÕES DO OZÔNIO NA OXIDAÇÃO DE CORANTE E EFLUENTES SINTÉTICOS

Sens (1997) avaliou o tratamento de um efluente sintético baseado em receitas de banhos de tingimento realizados por uma indústria têxtil. O tratamento ocorreu pelo processo de ozonização com um ozonizador modelo LABO 6LO com capacidade de produção média de 10 gO<sub>3</sub>/h de gás e concentração de 15 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> a partir de oxigênio. O autor obteve eficiência de remoção de cor verdadeira de aproximadamente 50% em 5 min e 92% durante 40 min de exposição ao ozônio com concentração de 7,2 mg/L.

Colindres, Yee-Madeira e Reguera (2010) estudaram a remoção do corante têxtil Preto reativo 5v em efluente sintético por meio de ozonização até atingir a descoloração total. A ozonização de soluções de corantes foi realizada em um reator semi-contínuo (400 mL) por 50 minutos com concentração de ozônio de 2 mg/L.

A concentração inicial de corante foi de 50 mg/L. Foram coletadas amostras de 5 mL a cada 10 min de tratamento. Os resultados obtidos neste estudo mostram que a cor desaparece quase completamente durante os primeiros 10 minutos de ozonização, suficiente para permitir a reutilização dessa água em uma indústria têxtil.

Santana (2010) estudou o tratamento de solução aquosa contendo o corante *Solophenyl Yellow Arle 154%* por meio de ozonização e avaliou a remoção de cor durante 5 min e 60 min. O ozônio foi introduzido por meio de um

difusor nos experimentos realizados em semi-batelada com circulação, concentração de ozônio de 10 a 40 mg/L, concentração inicial de corante de 20 a 100 mg/L e pH de 3,0 a 10. Pode-se observar remoção de cor de 62% e 99% nos tempos de 5 min e 60 min de exposição ao ozônio com concentração de 40 mg/L e pH de 10,0, respectivamente. Porém com pH de 3,0, a autora verificou remoção de cor de 98% em 5 min e 99% em 60 min nas mesmas condições operacionais.

Tabrizi *et al.* (2011) estudou a oxidação de corantes pelo processo de ozonização e obteve remoções praticamente totais ao final de 30 minutos de tratamento. A concentração de ozônio aplicado foi de 52,5 mgO<sub>3</sub>/L e as concentrações do corante analisadas foram de 25, 50 e 100 mg/L. A remoção ocorreu principalmente entre 15 e 30 min.

Shao *et al.* (2012) observou a remoção do corante azo Vermelho Ácido 14 através do tratamento com ozônio. A solução de corante foi preparada dissolvendo o corante AR 14 em água deionizada atingindo concentração de 200 mg/L. O ozônio foi produzido a partir de puro oxigênio por um gerador de ozônio (GF-G10, *Shanmeishuimei Ambiental Technologies*, Beijing, China) e a ozonização ocorreu com concentração de 10 mgO<sub>3</sub>/L.

A taxa de fluxo de oxigênio para o gerador foi controlada usando um medidor de fluxo de gás e os parâmetros, concentração inicial de corante, vazão inicial do gás e pH foram ajustados para valor desejado variando apenas um parâmetro a cada operação. Pode ser observado durante esse estudo que a eficiência de descoloração utilizando o ozônio foi de 64% e 82% para pH 2 e 12, respectivamente.

Sharma *et al.* (2013) analisou a ozonização de soluções de corante Vermelho Reativo 135 (1,5 L) em concentrações iniciais de 500 mg/L 1000 mg/L e 1500 mg/L. O ozônio foi gerado a partir de oxigênio pelo processo corona através de um gerador de ozônio com geração de aproximadamente 0,45 g/h. Nesse estudo pode-se observar que o tempo necessário para descoloração completa (99,99%) aumenta gradualmente com o aumento da concentração inicial de corante, 500, 1000 e 1.500 mg/L foram removidos em 48, 55 e 67 minutos, respectivamente.

Na Tabela 9 são dispostos diversos estudos com aplicação do ozônio em efluente têxtil, efluente sintético e corantes.

**Tabela 9 – Estudos com ozônio para remoção de cor e corantes**

Tipo de Efluente	Produção de Ozônio a partir de	O <sub>3</sub> mg/L	pH	Tempo de ozonização (min)	Tipo de corante	Concentração de corante (mg/L)	Remoção (%)	Autores
Sintético	Oxigênio Puro	7,2	8,5 a 11	5 e 40	-	-	50 e 92	Sens <i>et al.</i> (1997)
Têxtil Tratado por coagulação	Oxigênio Puro	8,0	6,5 a 7,5	4	-	-	97	Hassemer e Sens (2002)
Solução Aquosa	Oxigênio Puro	40	3,0 e 10,0	5	Direto-Azo	100	99 e 62	Santana (2010)
Solução Aquosa	Oxigênio Puro	52,5	8,7	15	Reativo-Azo	25,50 e 100	99, 85 e 80	Tabrizi <i>et al.</i> (2012)
Solução Aquosa	Oxigênio Puro	10	2 e 12	15	Acido-Azo	200	64 e 82	Shao <i>et al.</i> (2012)
Efluente sintético	Oxigênio Puro	-	-	48	Reativo-Azo	500	99,9	Sharma <i>et al.</i> (2013)

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

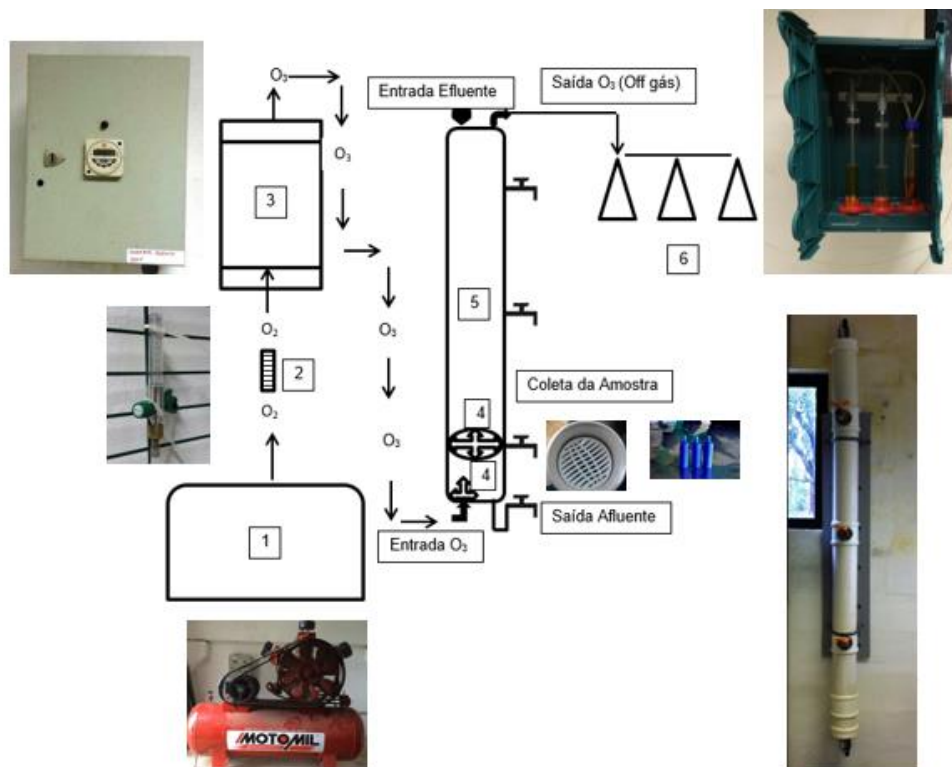
Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da dissertação realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

O trabalho corresponde à operação de um gerador de ozônio utilizado no processo de ozonização para oxidação do corante têxtil Corafix Vermelho BR em diferentes concentrações e pH.

#### 3.1 APARATO EXPERIMENTAL

A unidade experimental foi instalada no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, sede Ecoville, Curitiba, Paraná.

O desenho esquemático do aparato experimental é apresentado na Figura 8 que consta de um compressor de ar, gerador de ozônio, fluxômetro, coluna de ozonização, frasco lavador de gás e frasco para destruição do ozônio residual.



**Figura 8 - Esquema da Unidade experimental. 1) Compressor de ar, 2) Fluxômetro, 3) Gerador de ozônio, 4) Difusores de ar, 5) Coluna de ozonização, 6) Frascos lavadores de gás**

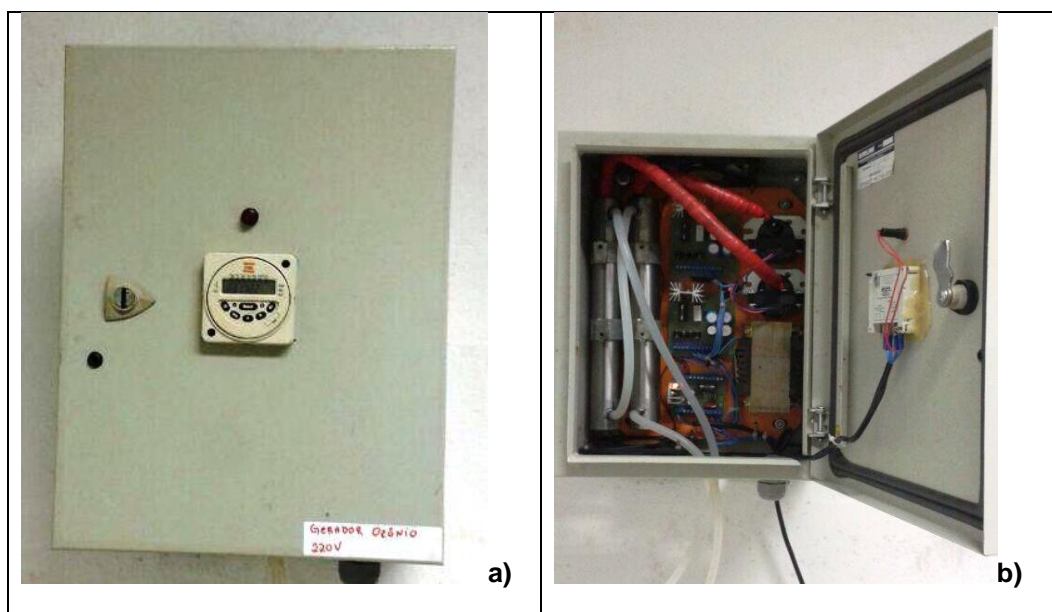
Foi utilizado um compressor de ar utilizado foi um compressor *Motomil* MAWV 60/425 (Figura 9). Para medir a vazão foi utilizado um fluxômetro calibrado a 1 atm. e com vazão de 0 a 15 L/min.



**Figura 9 - Compressor de ar utilizado no presente trabalho**

### 3.1.1 Gerador de ozônio

O gerador de ozônio (Figura 10) foi desenvolvido na pesquisa de doutoramento do Prof. Dr. Gilson Schiavon Júnior (SCHIAVON, 2012) e gentilmente cedido por ele para que esta dissertação pudesse ser realizada.



**Figura 10 - Gerador de ozônio a) Gerador instalado na parede do laboratório, b) Interior do gerador de ozônio**

Como citado anteriormente, a geração de ozônio ocorreu através do processo corona, que consiste em uma descarga elétrica de alta tensão em um tubo de inox que é chamado reator de ozônio.

Dentro do reator existem dois tubos de inox, um no qual é aplicada alta tensão juntamente com o fluxo de ar e outro com tensão de 0 volts.

Esta diferença faz com que os elétrons se desloquem do tubo de maior tensão para o de menor tensão e nesse deslocamento há rompimento das ligações duplas do  $O_2$ , gerando dois átomos de oxigênio (O). Esses átomos se juntam a outras moléculas de  $O_2$  formando a molécula de ozônio ( $O_3$ ).

### 3.1.2 Coluna de ozonização

A coluna de ozonização (Figura 11) foi construída a partir de um tubo de poli cloreto de vinila (PVC) de 5 mm de espessura, 100 mm de diâmetro externo e 2 m de altura, fixada em um painel de madeira com duas braçadeiras de 60 mm de diâmetro cada.

Três registros de esfera de 20 mm de PVC foram instalados ao longo da altura de 2 m, espaçados de 50 cm. As coletas de amostras foram realizadas no primeiro registro a 50 cm da base (conforme indicado na Figura 11). O volume de efluente e solução aquosa utilizado no tratamento foi de 12 L.



Figura 11 - Coluna de Ozonização



Na base e topo da coluna de ozonização foram afixados dois CAPS de 100 mm PVC e em cada um foram adaptados uma flange de ½” e uma conexão de aço inox de ¼” . Para distribuição do ozônio foram utilizados 1 difusor de ar fixado a 10 cm da base da coluna e três pedras porosas de tamanho médio integradas a mangueira de entrada de ozônio, dentro da coluna de ozonização. Esses difusores foram utilizados para promover bolhas de menor diâmetro e consequentemente aumentar a área superficial e o contato do ozônio com o líquido.

### 3.1.3 Frasco lavador de gás e quantificação do ozônio

O gás ozônio que não foi consumido nem dissolvido foi direcionado para um frasco lavador de gás preenchido com solução de iodeto de potássio (KI) a 2%. Este procedimento era feito de 15 em 15 min para quantificação do ozônio residual gasoso (*off-gas*) através do método iodométrico (APHA, 2005).

Após o frasco lavador de gás foi utilizado um outro frasco com intuito de destruir o ozônio residual de forma a evitar que o mesmo fosse liberado para a atmosfera.

A geração de ozônio também foi feita pelo método iodométrico e foi determinada ao início e final de cada perfil realizado (Equação 1):

$$P = \frac{N_{\text{tio}} V_{\text{tio}} V_{\text{KI}}}{t V_{\text{AM}}} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

P = produção de Ozônio (mg/h);

$N_{\text{tio}}$  = normalidade do tiossulfato (N);

t = tempo de contato (min);

$V_{\text{tio}}$  = Volume do tiossulfato (mL);

$V_{\text{am}}$  = Volume da amostra a ser titulada (mL);

$V_{\text{KI}}$  = Volume da solução de iodeto de potássio (mL)

Foram testadas vazões de ar de 5, 10 e 15 L/mim, para estabelecer qual a condição que ocorre maior geração de ozônio e determinar a vazão utilizada durante todos os tratamentos. Este procedimento também permitiu determinar a curva de produção de ozônio em função da vazão de ar.

O frasco lavador de gás de 500 mL, foi conectado ao topo da coluna de ozonização através de mangueiras de silicone.

Ao longo de cada perfil de amostragem temporal foi determinada a concentração de ozônio residual nas amostras de acordo com o método colorimétrico 4500-O<sub>3</sub> (APHA, 2005), utilizando o reagente índigo trissulfonato. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro (Hach uv-vis, modelo DR 5000) ao comprimento de onda de 600 nm. A molécula de índigo contém apenas uma dupla ligação C=C, o que possibilita uma reação direta com o ozônio em elevada taxa de reação, de forma que a concentração de ozônio medida é diretamente proporcional à coloração azul da solução de índigo (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

O ozônio consumido ao longo de cada perfil de amostragem temporal foi determinado através da seguinte fórmula:

$$O_{3\text{consumido}} = O_{3\text{aplicado}} - (O_{3\text{dissolvido}} + O_{3\text{off-gas}}) \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

$O_{3\text{consumido}}$  = Ozônio consumido na oxidação (mg/L);

$O_{3\text{aplicado}}$  = Ozônio gerado e aplicado no tratamento (mg/L);

$O_{3\text{dissolvido}}$  = Ozônio dissolvido no líquido (mg/L);

$O_{3\text{off-gas}}$  = Ozônio Residual Gasoso (mg/L).

A eficiência de transferência foi determinada pela diferença entre a concentração do ozônio aplicado e a concentração do ozônio residual gasoso (*off-gas*) conforme descrito na Equação 3.

$$E(\%) = \frac{(O_{3\text{aplicado}} - O_{3\text{off-gas}})100}{O_{3\text{aplicado}}} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

$E(\%)$  = Eficiência de transferência de ozônio

$O_{3\text{aplicado}}$  = Ozônio gerado e aplicado no tratamento(mg/L)

$O_{3\text{off-gas}}$  = Ozônio Residual Gasoso (mg/L)

### 3.2 SUBSTRATOS

O corante utilizado neste estudo foi o Corafix Vermelho BR Azo-Reativo.

As soluções foram preparadas por dissolução do pó de corante em água (solução 1) e em efluente sintético (solução 2) até atingirem concentrações de 50, 100 e 150 mg/L.

O efluente sintético utilizado nos experimentos desta pesquisa era composto com glicose como fonte de carbono, além de sais e outros nutrientes e foi preparado a partir de uma adaptação do efluente utilizado por Del Nery (1987). Este efluente foi utilizado para que se pudesse verificar a remoção de matéria orgânica em termos de DQO e simular um efluente têxtil. As principais características desse efluente sintético estão dispostas na Tabela 10.

**Tabela 10 - Características do efluente sintético**

<b>Composto</b>	<b>Concentração Original (mg/L)</b>
Glicose	500
Uréia	62,5
Sulfato de níquel	0,5
Sulfato ferroso	2,5
Cloreto férrico	0,25
Cloreto de cálcio	23,5
Cloreto de cobalto	0,04
Óxido de selênio	0,035
Fosfato de potássio monobásico	42,5
Fosfato de potássio dibásico	10,85
Fosfato de sódio dibásico	16,7
Bicarbonato de sódio	500

Fonte: adaptado de Del Nery (1987)

Para facilitar a preparação do efluente sintético foram feitas duas soluções “estoque” em altas concentrações dos compostos reagentes, com exceção da glicose e do bicarbonato de sódio. Uma solução estoque com uréia, sulfatos e cloretos, e a outra solução composta pelos fosfatos. Nos dias de preparação do efluente adicionavam-se na água as soluções estoque juntamente com a glicose, o bicarbonato de sódio e o corante, na proporção desejada.

A ozonização da solução 1 e da solução 2 em suas determinadas concentrações foram feitas em pH ácido, neutro e alcalino (4, 7 e 10). O ajuste do pH foi feito a partir de soluções de ácido sulfúrico 1M ( $H_2SO_4$ ) e hidróxido de sódio 1M (NaOH).

### 3.3 PERFIS DE AMOSTRAGEM TEMPORAL

Foram feitos três perfis de amostragem temporal para a solução aquosa (solução 1) e para o efluente sintético (solução 2) acrescidos de corante em

concentração de 50 mg/L para cada variação de pH. O mesmo foi feito para as concentrações de 100 e 150 mg/L, totalizando 18 perfis por concentração e 54 perfis no total (Tabela 11)

**Tabela 11 - Quantidade de perfis realizados para todas as variações de pH e concentração de corante**

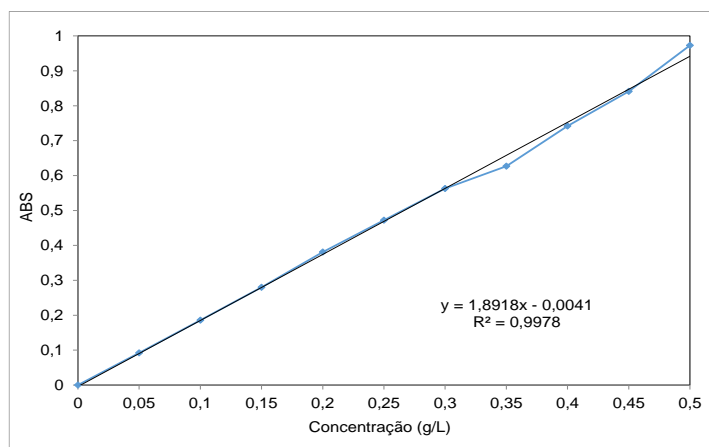
pH	SOLUÇÃO DE ÁGUA E CORANTE (SOLUÇÃO 1)			SOLUÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO É CORANTE (SOLUÇÃO 2)		
	Corante 50 mg/L	Corante 100 mg/L	Corante 150 mg/L	Corante 50 mg/L	Corante 100 mg/L	Corante 150 mg/L
4	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1
	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2
	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3
7	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1
	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2
	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3
10	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1	Perfil 1
	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2	Perfil 2
	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3	Perfil 3

Para solução aquosa, as coletas das amostras foram feitas de 15 em 15 minutos e os parâmetros analisados foram temperatura e pH, medidos no pHmetro de bancada modelo PHS-3E da marca pHtek, turbidez (Turbidímetro AP 2000 da marca Policontrol), remoção da concentração de corante e as concentrações do ozônio consumido, ozônio dissolvido e ozônio gasoso (*off-gas*). As mesmas determinações foram feitas para o efluente sintético acrescido de corante, porém para este foi analisado a remoção de DQO (demanda química de oxigênio), em duplicata, de acordo com metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2005).

Como critério de duração do ensaio, para cada perfil, a ozonização foi feita até a remoção de pelo menos 90% da concentração do corante ou por período máximo de cinco horas. Este período máximo foi estipulado por questão de segurança com o gerador de ozônio.

A concentração de corante foi determinada por meio da absorbância em espectrofotômetro (Hach uv-vis, modelo DR 5000) no comprimento de onda de 584 nm, determinado através da varredura de uma amostra de corante e água em concentração máxima de 150 mg/L. Essa análise foi feita em duplicata e as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 2500 rpm na centrífuga Sislab, modelo twister.

A curva de calibração para o corante Vermelho Reativo-Azo pode ser observada na Figura 12.



**Figura 12 - Curva de calibração para o corante Vermelho Reativo-Azo**

Os parâmetros físico-químicos determinados, suas unidades, métodos e referências utilizadas são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologias utilizadas**

Parâmetro	Unidade	Método	Método N°	Referência	Aparelho
Temperatura	°C	-	-	-	pHmetro PHS-3E (pHtek)
pH	-	Potenciométrico	4500_H <sup>+</sup>	Eaton <i>et al.</i> (2005)	pHmetro PHS-3E (pHtek)
Turbidez	UNT	Nefelométrico	2130 B	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Turbidímetro AP 2000 (Policontrol)
DQO	mg/L	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach uv-vis)
Corante	mg/L	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach uv-vis)
Ozônio gasoso	mg/L	Iodométrico	4500_B	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach uv-vis)
Ozônio Dissolvido	mg/L	Índigo Colorimétrico	4500_B	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach uv-vis)

### 3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com o intuito de verificar a influência dos fatores concentração inicial de corante e pH na eficiência de remoção de corante e de elaborar gráficos de superfície de resposta, foi efetuado um delineamento composto central (DCC) a nível de 95% de confiança, que compreendeu fatorial ( $2^2$ ) com os níveis (-1 e +1), e três repetições no ponto central (0) para os ensaios com as Soluções 1 (aquosa) e 2 (efluente sintético).

A variável resposta avaliada foi a eficiência de remoção da concentração de corante.

Os níveis dos fatores analisados são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento experimental**

Fatores experimentais/Unidade		Variáveis codificadas		
		-1	0	1
Fator 1	pH	4	7	10
Fator 2	[ ] i Corante (mg/L)	50	100	150

A matriz do delineamento experimental para solução 1 e 2 está descrita na Tabela 14.

**Tabela 14 - Matriz do delineamento experimental**

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas	
	pH	[ ] i Corante (mg/L)	pH	[ ] i Corante (mg/L)
1	-1	-1	4	50
2	-1	-1	4	50
3	-1	-1	4	50
4	1	1	10	150
5	1	1	10	150
6	1	1	10	150
7	1	-1	10	50
8	1	-1	10	50
9	1	-1	10	50
10	-1	1	4	150
11	-1	1	4	150
12	-1	1	4	150
13	0	0	7	100
14	0	0	7	100
15	0	0	7	100

As determinações dos efeitos das variáveis independentes, o cálculo dos coeficientes de regressão, a análise de variância (ANOVA) e a obtenção dos gráficos de superfícies de resposta e de contorno, ao nível de 5% de significância, foram realizadas por software computacional.

### 3.5 BIOENSAIOS DE TOXIDADE AGUDA

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados antes e após a ozonização para condições pré-estabelecidas de pH e concentração de corante, na qual foram verificadas melhores eficiências de remoção de corante.

Como organismo teste foi utilizada a espécie *Daphnia similis* (Cladocera, Crustaceo) cujos exemplares foram obtidos de culturas mantidas no Laboratório de Ecotoxicologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ecoville, sede Curitiba.



Os bioensaios foram realizados de acordo com procedimentos descritos na NBR 12713 – Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp* (Cladocera, Curstácea), (ABNT, 2004).

O princípio do método consiste em expor neonatos com idade de 0 a 24 h às amostras e mais uma amostra denominada controle, com água de cultivo.

Para cada amostra, foram testadas 3 replicatas cada uma com 10 mL de amostra e 10 neonatos. Após o período de exposição de 48 horas, procedeu-se à contagem dos organismos mortos e imóveis.

Os bioensaios de toxicidade aguda foram realizados para obter a concentração na qual se observa a mortalidade de 50 % ou mais dos organismos-teste, (CL50),

Neste estudo utilizou-se CL(50) para a indicação para características tóxicas (CL(50) > 50%), indícios de toxicidade (CL(50) 50%) > 0 e não tóxicas (CL(50) = 0).

### 3.6 ESTUDO CINÉTICO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Foram determinadas as constantes cinéticas de pseudo primeira ordem ( $k_1$ ) e pseudo segunda ordem ( $k_2$ ) e com base na determinação do coeficiente de correlação  $R^2$  mais próximo de 1 analisado em qual se ajustou melhor aos resultados da remoção do corante.

Para a determinação da constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $k_1$ ) foi utilizada a Equação 4.

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = -k_1(t-t_0) \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

$k_1$  = Constante de velocidade de primeira ordem ( $h^{-1}$ );

$C_A$  = concentração de corante final (mg/L);

$C_{A0}$  = concentração de corante inicial (mg/L);

$t$  = Tempo final (min);

$t_0$  = Tempo inicial (min).

A Equação 5 foi utilizada para o cálculo da constante cinética e pseudo segunda ordem ( $k_2$ ).

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = K_2 (t - t_0) \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

$K_2$  = Constante de velocidade de segunda ordem ( $h^{-1}$ );

$C_A$  = concentração de corante final (mg/L);

$C_{A0}$  = concentração de corante inicial (mg/L);

$t$  = Tempo final (min);

$t_0$  = Tempo inicial (min).

Chu e Ma (1999) estudaram a ozonização de diversos corantes em diferentes pH 4, 7 e 10 e os resultados mostraram que a reação segue reação de pseudo-primeira ordem.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este tópico descreve os resultados e discussões referentes aos procedimentos citados no tópico Material e Métodos. Os resultados correspondem aos perfis de amostragem temporal realizados no período de março de 2013 a dezembro de 2014.

### 4.1 GERAÇÃO DE OZÔNIO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE AR

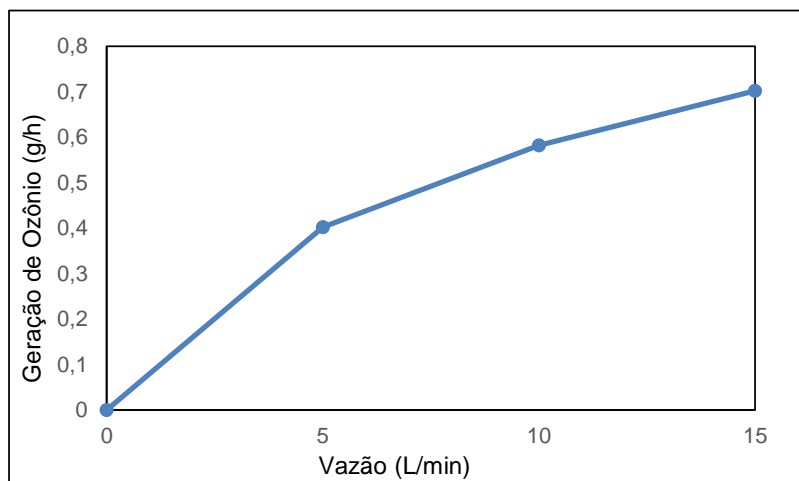
Na Tabela 15 podem ser observados os resultados da produção de ozônio para diferentes vazões pré-estabelecidas.

**Tabela 15 - Resultados da produção de ozônio obtidos a partir do método iodométrico (APHA, 1998)**

Vazão (L/min)	Tempo de borbulhamento de O <sub>3</sub> no KI (min)	Volume de KI (mL)	Volume de tiosulfato consumido (mL)	Ozônio Gerado (g O <sub>3</sub> /h)
5	5	250	13,33	0,404
5	5	250	13,22	0,400
10	5	250	19,12	0,582
10	5	250	19,10	0,582
15	5	250	23,01	0,702
15	5	250	22,98	0,701

A partir dos resultados experimentais obtidos foi possível verificar a produção média de ozônio para cada vazão de ar.

Pela Figura 13 é possível notar que a produção de ozônio aumenta com o aumento da vazão. A geração máxima obtida de 0,702 gO<sub>3</sub>/h corresponde à vazão máxima de ar (15 L/min) medida no fluxômetro utilizado. Pasqualini (2010) reportou geração máxima de ozônio de aproximadamente 5,37 gO<sub>3</sub>/h para vazão de ar de 96 L/min. Silva (2006) utilizou um gerador com capacidade de produção de 0,26 gO<sub>3</sub>/h com vazão de ar variando de 5 a 20 L/min.



**Figura 13 - Geração de ozônio para diferentes vazões de ar pré-determinadas**

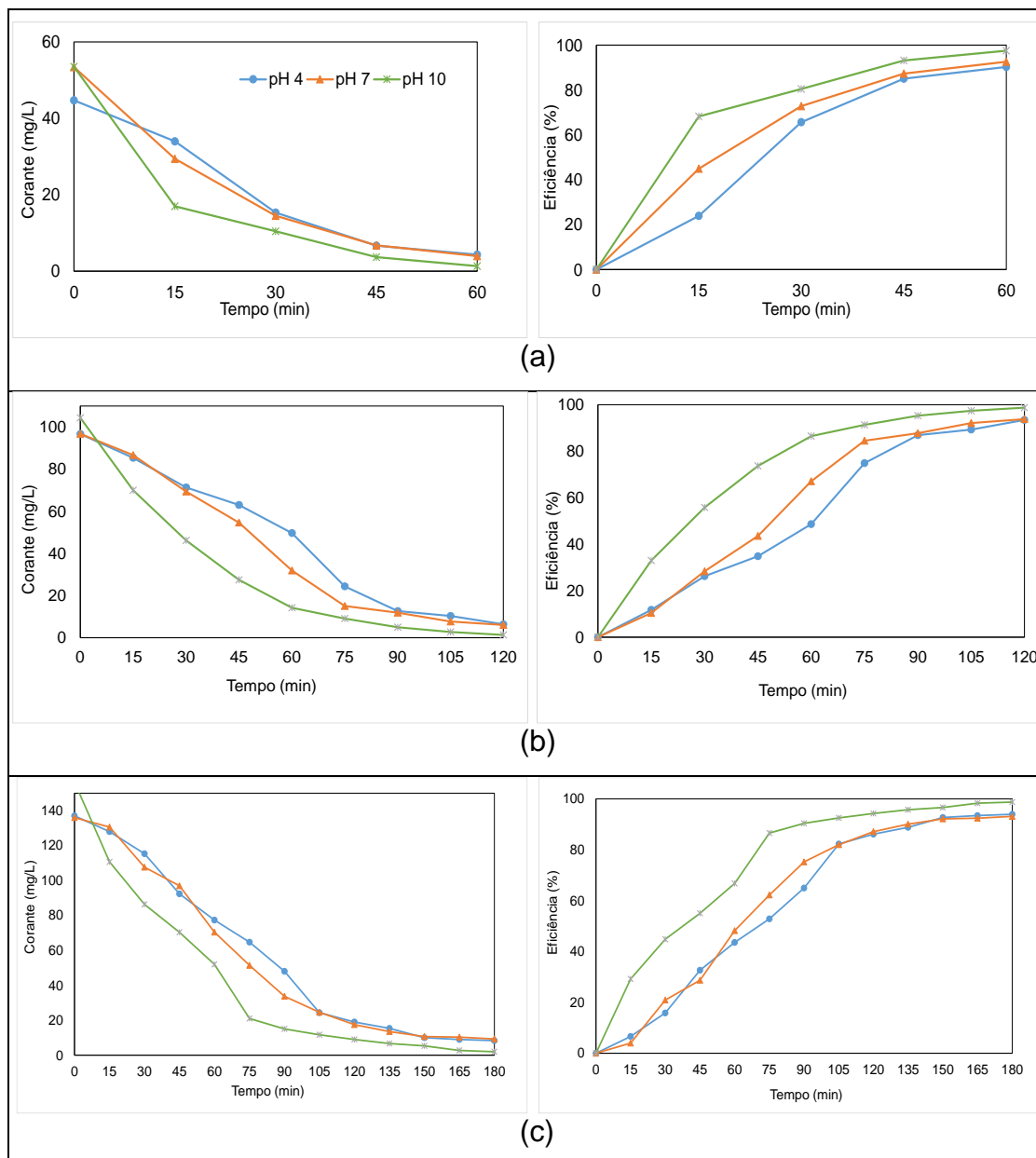
Com o fluxômetro foi possível manter a vazão de ar em 15 L/min, o que permitiu utilizar geração máxima de ozônio para o presente estudo.

## 4.2 ANÁLISES DA OZONIZAÇÃO PARA SOLUÇÃO 1

Este tópico descreve os resultados e discussões referentes à ozonização da solução aquosa acrescida de corante (Solução 1) em pH inicial de 4, 7 e 10 e concentrações de corante iniciais de 50, 100 e 150 mg/L.

### 4.2.1 Perfis de amostragem temporal

Na Figura 14 podem ser observadas as variações temporais de concentração do corante das soluções aquosas de 50, 100 e 150 mg/L para pH 4, 7 e 10 e suas respectivas eficiências de remoção com aplicação de ozônio de 0,72 mg O<sub>3</sub>/L.



**Figura 14 - Variações temporais de concentração do corante para pH 4, 7 e 10 das soluções aquosas de 50 (a), 100 (b) e 150 (c) mg/L e suas respectivas eficiências de remoção**

Os resultados obtidos na ozonização da solução aquosa de 50 mg/L podem ser observados na Figura 14a. A eficiência de remoção do corante ao final dos 60 min foi de 90, 93 e 98% para pH 4, 7 e 10, respectivamente. Pela Figura 14a pode-se verificar que a remoção ocorreu de forma mais rápida e eficiente para pH 10, com esta concentração de corante.

Pela Figura 14b é possível observar que para solução aquosa de 100 mg/L foram necessários 120 min de ozonização para que ocorresse eficiência

significativa de remoção do corante, acima de 90%. Ao final da ozonização a eficiência média de remoção de 93, 94 e 99% para pH 4, 7 e 10 respectivamente. Em pH 10, a descoloração é praticamente total e ocorreu de forma mais rápida com eficiência média de 86% aos 60 minutos de tratamento, enquanto que a remoção neste mesmo tempo foi de 49 e 67% para pH 4 e 7, respectivamente.

Os resultados obtidos para ozonização da solução aquosa de 150 mg/L, podem ser observados na Figura 14c. A eficiência de remoção do corante foi de 94% para pH 4, 93% para pH 7 e 99% para pH 10, ao final de 180 minutos de ozonização.

Em 60 minutos de ozonização, a eficiência de remoção do corante foi de 67%, para pH 10, 48% para pH 7 e 44% para pH 4, ou seja, pode-se afirmar que a melhor e mais rápida eficiência de remoção também ocorreu em pH alcalino.

Pode se observar que ocorreu aumento do tempo de ozonização conforme o aumento da concentração inicial de corante. Sharma (2013) também observou aumento do tempo de ozonização em função do aumento da concentração de corante, 500, 1000 e 1500 mg/L foram removidos em 48, 55 e 67 min respectivamente. Shao (2012) aumentou a concentração do corante azo Acid Red 14 de 50 para 800 mg/L e observou decréscimo da eficiência de remoção de 98% para 67%.

A remoção da concentração de corante pelo processo de oxidação por ozônio foi eficiente para todas as variações de pH, porém a maior e mais rápida eficiência de remoção ocorreu para pH 10. Shao (2012) aplicou concentração de ozônio de 10 mg/L e assim como neste estudo, obteve melhores resultados em pH alcalino, pois observou aumento na eficiência de remoção de 64% para 82% para com variação do pH de 2 para 12.

Segundo Shao (2012) aumento da eficiência de remoção de corantes em meio alcalino está relacionado com o mecanismo de reação do ozônio. Diversos estudos afirmam que a oxidação ocorre por meio do ozônio molecular (reação direta) em meio ácido, e por meio de radicais hidroxila oriundos da decomposição do O<sub>3</sub> (reação indireta) em meio alcalino.

Faria (2009) afirma que a remoção do corante reativo Orange 122 de 99,9% em tempos inferiores a 15 min de ozonização tanto para condições

alcalinas (pH 12) quanto para condições ácidas (pH 4,5) com produção de ozônio de 0,25 g O<sub>3</sub>/h.

Kusvuran *et al.* (2010) observam que na ozonização do corante Amarelo básico 28, obteve-se melhor eficiência de remoção quando o pH foi aumentado de 2 para 11 com descoloração 86% e 95% respectivamente.

Na Tabela 16 podem ser observados os valores médios obtidos para temperatura, turbidez e concentração do corante antes e após a ozonização da solução aquosa com concentração de corante de 50, 100, 150 mg/L nas variações de pH 4, 7 e 10.

**Tabela 16 - Valores dos parâmetros analisados antes e após a ozonização para solução aquosa com concentração de corante em 50, 100 e 150 mg/L em pH 4, 7 e 10**

pH	Corante (mg/L)	Parâmetros	N	Antes da Ozonização				Depois da Ozonização			
				X	DP	Máx	Mín	X	DP	Máx	Mín
4	50	Temperatura (°C)	3	19,4	3,3	22,9	16,4	19,5	3,2	23,1	17,1
4	50	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	0,60	0,1	0,68	0,60
4	50	[ ] Corante (mg/L)	3	45	0,92	45	44	4	1,25	6	3
7	50	Temperatura (°C)	3	21,8	3,3	24,9	18,3	21,9	3,3	25,1	18,6
7	50	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	0,5	0,1	0,62	0,40
7	50	[ ] Corante (mg/L)	3	45	0,92	45	44	4	0,45	5	4
10	50	Temperatura (°C)	3	18,9	2,4	21,2	16,4	19,2	2,1	21,2	17,1
10	50	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	0,4	0,1	0,58	0,43
10	50	[ ] Corante (mg/L)	3	54	2,26	56	52	1	0,94	3	3
4	100	Temperatura (°C)	3	16,5	0,61	17,2	16,0	16,6	0,68	17,4	16,1
4	100	Turbidez (UNT)	3	0,02	0,00	0,02	0,02	0,64	0,12	0,76	0,53
4	100	[ ] Corante (mg/L)	3	97	1,53	98	95	6	1,15	7	5

*Continua...*

Continuação

**Tabela 16 - Valores dos parâmetros analisados antes e após a ozonização para solução aquosa com concentração de corante em 50, 100 e 150 mg/L em pH 4, 7 e 10.**

pH	Corante (mg/L)	Parâmetros	N	Antes da ozonização				Depois da Ozonização			
				X	DP	Máx	Mín	X	DP	Máx	Mín
7	100	Temperatura (°C)	3	21,2	2,6	24,1	19,0	21,4	2,5	24,2	19,5
7	100	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	0,7	0,0	0,77	0,74
7	100	[ ]Corante (mg/L)	3	97	0,95	98	96	6	1,99	8	4
10	100	Temperatura (°C)	3	20,6	1,8	22,4	18,9	20,7	1,6	19,3	22,4
10	100	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	0,69	0,0	0,73	0,64
10	100	[ ]Corante (mg/L)	3	104	5,04	110	100	1	1,51	3	0
4	150	Temperatura (°C)	3	19,5	2,43	22,2	17,5	19,4	2,91	22,4	16,6
4	150	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	0,48	0,02	0,49	0,45
4	150	[ ]Corante (mg/L)	3	137	3,61	140	133	8	0,58	9	8
7	150	Temperatura (°C)	3	19,2	1,2	20,1	17,8	19,1	1,1	20,2	18,0
7	150	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	0,59	0,2	0,79	0,49
7	150	[ ]Corante (mg/L)	3	136	6,00	150	130	9	0,58	10	9
10	150	Temperatura (°C)	3	19,8	1,9	21,9	18,3	20,0	1,8	22,1	18,8
10	150	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	0,48	0,1	0,58	0,32
10	150	[ ]Corante (mg/L)	3	156	5,51	160	150	2	1,00	3	1

Nota: X = média, N = número de amostras, DP = desvio padrão, Max = máximo, Mín = mínimo, [ ] corante= concentração de corante

Pela Tabela 16 é possível notar que no decorrer do processo de ozonização da solução aquosa não houve variação significativa na temperatura em qualquer uma das condições analisadas. A maior variação de temperatura obtida nos perfis de amostragem temporal foi em média de 0,3 °C ( $18,9 \pm 2,4$  °C antes da ozonização para  $19,2 \pm 2,1$  °C) para concentração de 100 mg/L em pH 10. Silva (2008) também não observou mudança significativa na temperatura, com cerca de 14,55 antes da ozonização de 14,83 depois da ozonização.

Pode ser observado na Tabela 16 o aumento da turbidez em todas as variações de pH e concentração de corante. A condição na qual ocorreu maior



aumento foi na de concentração 100 mg/L e pH 7 com variação de  $0,02 \pm 0$  UNT para  $0,74 \pm 0$  UNT.

A turbidez inicial em todos os perfis foi de 0,02 UNT correspondente à turbidez da água, visto que a solução aquosa é composta de água e corante. Lin e Lin (1993) verificaram aumento da turbidez aumentou com o tempo de exposição ao ozônio, e atribuíram este fato ao aumento de sólidos suspensos no decorrer do processo de ozonização. No presente estudo, o turbilhamento durante o tratamento pode ser responsável pelo aumento de sólidos suspensos e conseqüentemente da turbidez.

De acordo com a Tabela 16 é possível notar que a concentração do corante diminuiu significativamente em todas as condições pré-estabelecidas.

Para variação da concentração do corante houve necessidade do aumento do tempo de exposição ao ozônio de forma que para 50, 100 e 150 mg/L a maior eficiência de remoção da concentração do corante ocorreu em 60, 120 e 180 minutos, respectivamente. E para variação de pH, maiores remoções foram observadas para pH 10 (alcalino).

Dessa forma, pela Tabela 16, pode-se observar que a condição pré-estabelecida para a solução 1 na qual ocorreu melhor remoção e de forma mais rápida foi de pH 10 e concentração de 50 mg/L, com concentração do corante média de  $54 \text{ mg/L} \pm 2,26$  antes da ozonização e de  $3 \text{ mg/L} \pm 0,94$  depois da ozonização.

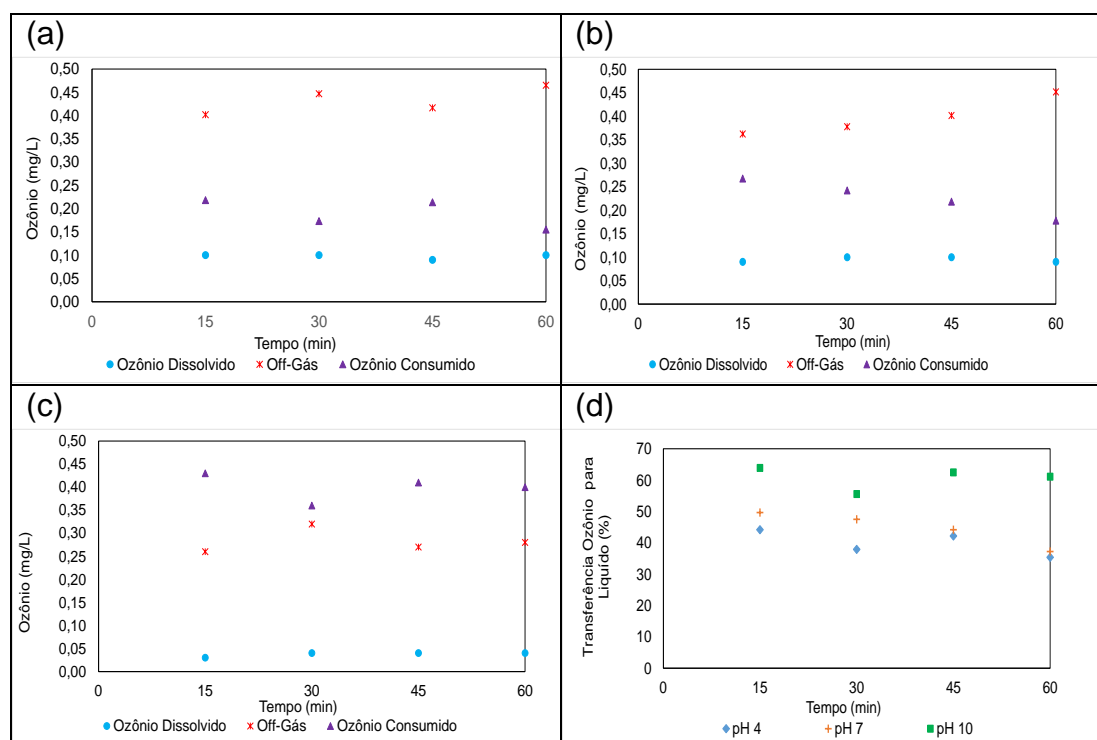
#### 4.2.2 Análise do ozônio dissolvido, *off-gas* e consumido

No tratamento da solução aquosa (Solução 1), a produção e concentração de ozônio aplicado foi determinada para cada condição de pH e concentração do corante pré-estabelecida. Como a vazão de ar do compressor foi constante de 15 L/min em todos os perfis, a concentração de ozônio aplicado foi praticamente a mesma em todos os perfis realizados, em média de  $0,72 \pm 0,02 \text{ mg O}_3/\text{L}$ .

De acordo com Cséfalvay *et al.* (2007); Ershov e Morozov, (2009), a produção de ozônio tende a diminuir devido a aceleração de sua decomposição em maior temperatura ambiente.

Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura entre 16 e 23 °C. sendo que nessa faixa não foi possível observar variação significativa da capacidade de produção de ozônio pelo equipamento. Silva (2008) também não observou mudança na produção de ozônio com a variação de temperatura entre 20 e 30 °C.

Por meio da Figura 15 podem ser observados os valores médios do ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido e eficiência de transferência do ozônio a cada 15 min durante 60 min para pH 4, 7 e 10 da solução aquosa de 50 mg/L com aplicação de em média  $0, \pm 0,02 \text{ 72 mg O}_3/\text{L}$ .



**Figura 15 - Ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido para pH 4 (a), pH 7 (b), pH 10 (c) e a eficiência de transferência de ozônio para o meio líquido para solução aquosa de 50 mg/L (d) com aplicação de em média  $0,72 \pm 0,02 \text{ mg O}_3/\text{L}$ .**

A concentração média da parcela consumida de ozônio para os ensaios em pH 4 durante 60 min foi de  $0,19 \text{ mg O}_3/\text{L}$ , a parcela de ozônio dissolvido foi

de 0,10 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de aproximadamente 40% (Figura 15a e 15d).

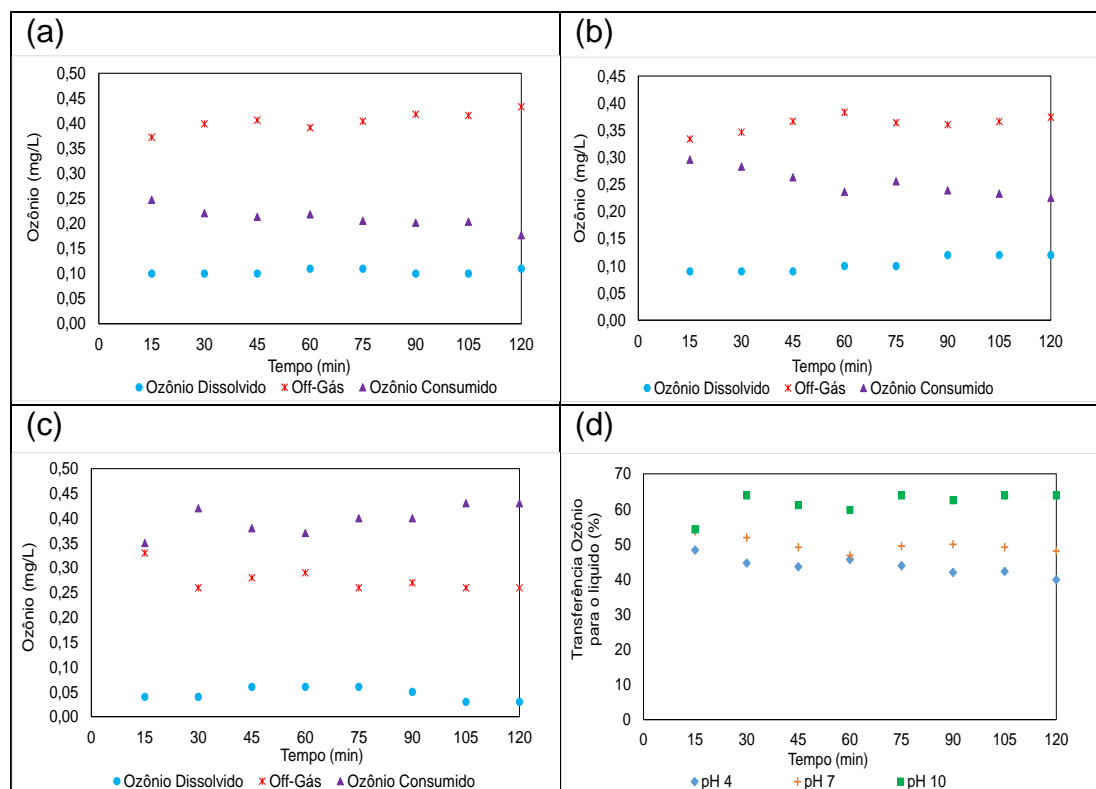
Para pH 7 (Figura 15b) sobre as mesmas condições, a parcela média de ozônio consumido foi de 0,23 mgO<sub>3</sub>/L, média de ozônio dissolvido foi 0,10 mg O<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de 45% (Figura 15d).

A melhor transferência de ozônio para líquido foi de aproximadamente 61% (Figura 15d) para pH 10, com parcela de ozônio consumido e dissolvido de 0,40 e 0,04 mg O<sub>3</sub>/L, respectivamente (Figura 15c).

Como dito anteriormente a decomposição do ozônio é favorecida em condições alcalinas devido à concentração maior de íons OH<sup>-</sup> que tende a acelerar a fase de iniciação deste processo, o que pode acarretar na diminuição do ozônio dissolvido e no aumento da transferência e parcela de ozônio consumido.

Ershov e Morozov (2009) observaram que a concentração de ozônio em solução (0,8 mmol/L) diminuiu 90% em aproximadamente 100 h em pH 1,7 e com aumento do pH para 7,9 a decomposição ocorreu em apenas 30 min.

Por meio da Figura 16 podem ser observados os valores médios do ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido e transferência do ozônio a cada 15 minutos durante 120 min para pH 4, 7 e 10 da solução aquosa de 100 mg/L.



**Figura 16 - Ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido para pH 4 (a), pH 7 (b), pH 10 (c) e a eficiência de transferência de ozônio para o meio líquido para solução aquosa de 100 mg/L (d) com aplicação de em média  $0,72 \pm 0,02$  mgO<sub>3</sub>/L.**

Para pH 4 a concentração média da concentração consumida de ozônio durante 120 min foi de 0,21 mgO<sub>3</sub>/L, a porção de ozônio dissolvido foi de 0,10 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de aproximadamente 44% (Figura 16a e 16d).

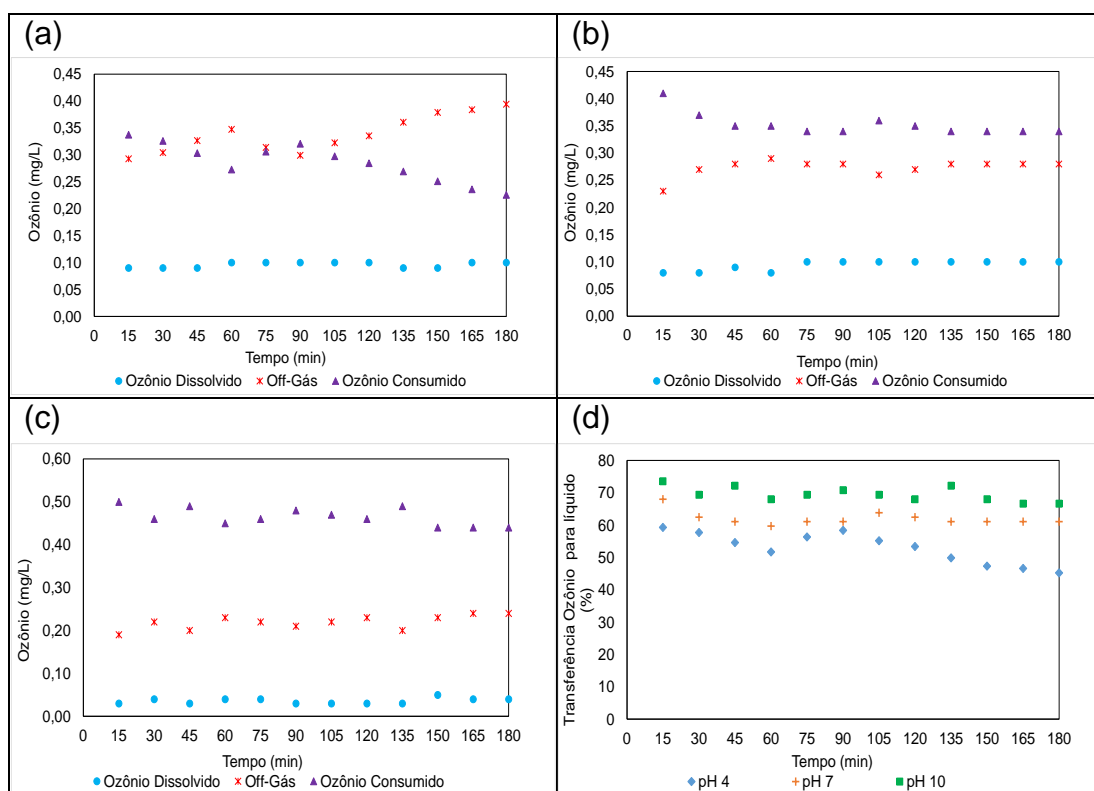
Para pH 7 (Figura 16b), a parcela concentração de ozônio consumido foi de 0,26 mgO<sub>3</sub>/L, média de ozônio dissolvido foi 0,10 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de 50% (Figura 16d).

A melhor transferência de ozônio para líquido foi de aproximadamente 62% (Figura 16d) para pH 10, com parcela de ozônio consumido e dissolvido de 0,40 e 0,05 mgO<sub>3</sub>/L respectivamente (Figura 16c).

Silva (2008) utilizou uma coluna de ozonização com dimensões semelhantes a do presente estudo e a ozonização ocorreu entre pH 7 e 8. Os valores de transferência de ozônio foram superiores, de 77,8% para dosagem aplicada de 5,0 mgO<sub>3</sub>/L e 66,9% para a dosagem aplicada de 8,0 mgO<sub>3</sub>/L. Como as dimensões da coluna de ozonização são semelhantes, essa diferença de

transferência pode estar relacionada a diferença na dosagem de ozônio aplicada e nos difusores utilizados.

Pela Figura 17 podem ser observados os valores médios do ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido e transferência do ozônio a cada 15 min durante 180 minutos para pH 4, 7 e 10 da solução aquosa de 150 mg/L.



**Figura 17 - Ozônio dissolvido, off-gas, ozônio consumido para pH 4 (a), pH 7 (b), pH 10 (c) e a eficiência de transferência de ozônio para o meio líquido (d) para solução aquosa de 150 mg/L com aplicação de em média 0,72 mg O<sub>3</sub>/L±0,02.**

Para pH igual a 4 a concentração média da parcela consumida de ozônio foi de 0,70 mgO<sub>3</sub>/L durante 180 min foi de 0,29 mgO<sub>3</sub>/L, a porção de ozônio dissolvido foi de 0,10 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de aproximadamente 53% (Figura 17a e 17d).

Para pH igual a 7 (Figura 17b) sobre as mesmas condições, a parcela média de ozônio consumido foi de 0,35 mgO<sub>3</sub>/L, média de ozônio dissolvido foi 0,09 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de 62% (Figura 17d).

Assim como para as soluções aquosas de 50 e 100 mgO<sub>3</sub>/L, melhor transferência de ozônio para líquido foi para pH 10 de aproximadamente 70% (Figura 17d), com concentração de ozônio consumido e dissolvido de 0,47 e 0,04 mgO<sub>3</sub>/L respectivamente (Figura 17c).

Foi possível notar que para todas as variações de concentração de corante e pH não ocorreram mudanças expressivas na concentração de ozônio com relação ao tempo. Isto pode estar relacionado à vazão de ar (15 L/min) e da dose de ozônio aplicada (0,72 mg/L) serem constantes durante o tratamento.

Durante a ozonização, a parcela de ozônio dissolvido foi praticamente a mesma em todas as condições de pH e concentrações de corante.

Variações, mesmo que não muito significativas, foram observadas no *off-gas* e na concentração de ozônio consumido. Estes foram inversamente proporcionais: quanto maior a parcela de ozônio consumido, menor a parcela liberada no *off gas*.

A transferência de ozônio está relacionada com as concentrações de ozônio consumido e dissolvido, pode-se observar que quanto maior a concentração de ozônio consumido maior a transferência ozônio.

Para melhor visualização dos resultados obtidos em todas as condições de pH e concentração de corante para solução aquosa com parcela de ozônio aplicado de 0,72 mg O<sub>3</sub>/L estão dispostos na Tabela 17.

**Tabela 17 - Valores das parcelas médias de ozônio aplicado, gasoso, dissolvido, consumido e transferência do ozônio, para o tratamento da Solução aquosa em todas as condições de pH e concentração de corante**

Concentração de Corante (mg/L)	pH	Ozônio Aplicado (mg/L)	Ozônio Dissolvido (mg/L)	Off gás (mg/L)	Ozônio Consumido (mg/L)	Eficiência de transferência ozônio (%)
50	4	0,72	0,10	0,44	0,19	40
50	7	0,72	0,10	0,40	0,23	45
50	10	0,72	0,04	0,28	0,40	61
100	4	0,72	0,10	0,41	0,21	44
100	7	0,72	0,10	0,36	0,26	50
100	10	0,72	0,05	0,28	0,40	62
150	4	0,72	0,10	0,34	0,29	53
150	7	0,72	0,09	0,27	0,35	62
150	10	0,72	0,04	0,22	0,47	70

#### 4.2.3 Determinação das constantes cinéticas

Os resultados para constante cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para ozonização do corante em diferentes variações de pH e concentrações iniciais de corante podem ser observados na Tabela 18.

**Tabela 18 - Constantes cinéticas e coeficientes de correlação para as condições estabelecidas**

Constante cinética de pseudo-primeira ordem				Constante cinética de pseudo-segunda ordem			
pH	Concentrações (mg.L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	pH	Concentrações (mg.L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
4,0	50	0,0420	0,9768	4,0	50	0,0360	0,9073
	100	0,0240	0,9300		100	0,0011	0,7893
	150	0,0180	0,9686		150	0,0007	0,8615
7,0	50	0,0446	0,9973	7,0	50	0,0039	0,9028
	100	0,0258	0,9693		100	0,0013	0,8636
	150	0,0174	0,9758		150	0,0006	0,9116
10,0	50	0,0595	0,9887	10,0	50	0,0112	0,7728
	100	0,0364	0,9942		100	0,0050	0,6862
	150	0,0246	0,9867		150	0,0022	0,7326

A partir da Tabela 18 é possível observar que os valores do coeficiente de relação R<sup>2</sup>, mais próximos de 1, para o ajuste de pseudo-primeira ordem. Desta forma rejeita-se o ajuste cinético de pseudo-segunda ordem e caracteriza-se a reação como cinética de pseudo-primeira ordem.

Para reações de pseudo-primeira ordem, a concentração do reagente decresce exponencialmente com o tempo, esperando-se assim obter um gráfico linear decrescente, o que pode ser observado na Figura 18

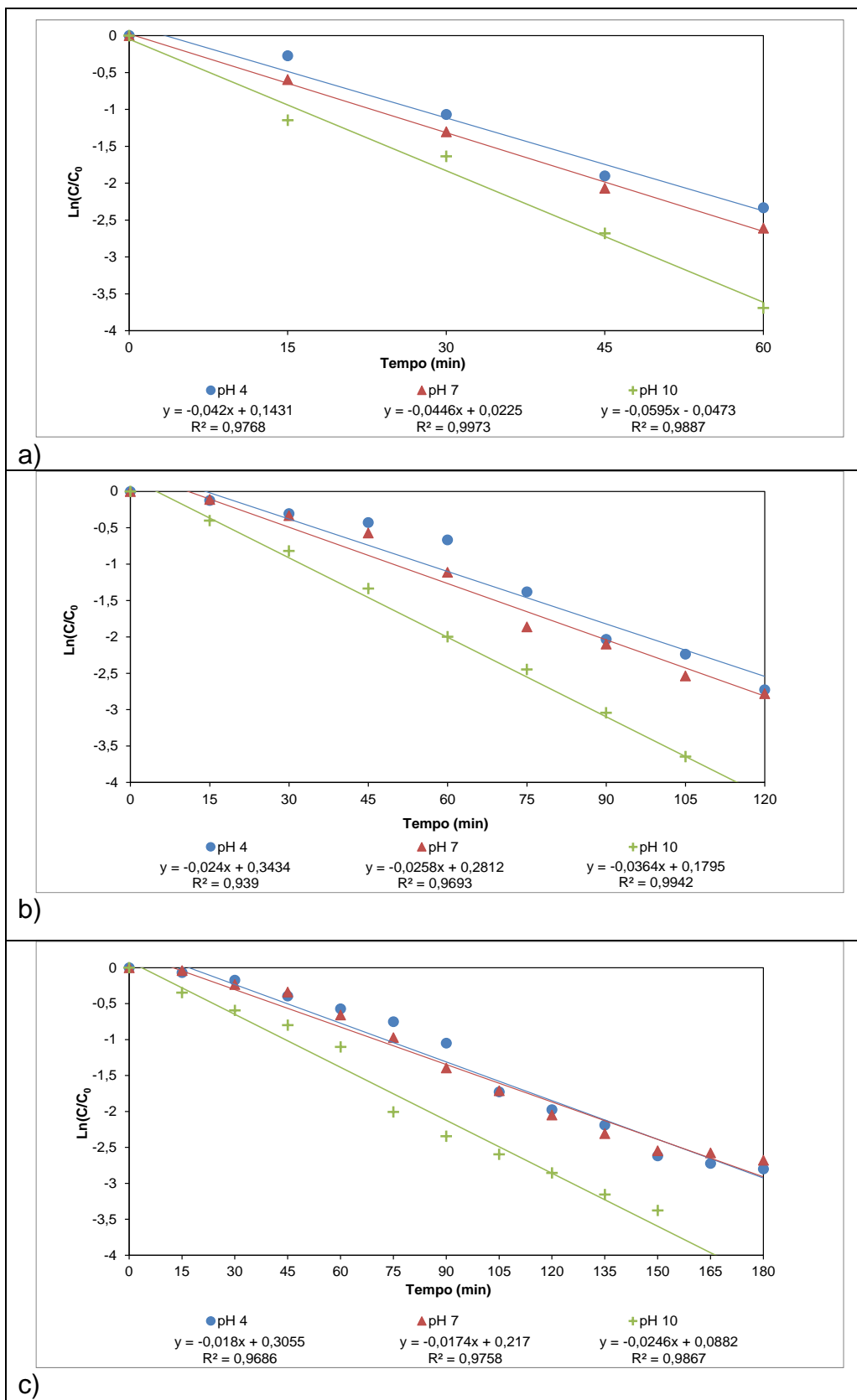


Figura 18 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem nas condições estabelecidas de pH e concentração de corante. (a) 50 mg/L, (b) 100 mg/L e (c) 150 mg/L.



A partir da Figura 18 pode-se observar a linearidade das constantes cinéticas. Os resultados para o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) variaram de 0,9390 para pH 4 e concentração 100 mg/L (Figura 18b) e 0,9973 para pH 7 e concentração 50 mg/L (Figura 18a).

Pela Tabela 18 e Figura 18 também é possível observar que ocorreu diminuição das constantes cinéticas de acordo com o aumento da concentração do corante e com a diminuição do pH.

Chu e Ma (1999) também observaram aumento na constante cinética conforme o aumento da concentração do corante. Os mesmos autores afirmam que quando a razão corante/ozônio é aumentada, a concentração de ozônio tem menos possibilidade que oxidar todos os compostos, o que acarreta na diminuição da velocidade de reação de oxidação do corante e consequentemente resulta em uma menor constante cinética

A maior constante cinética ( $k_1$ ) foi de 0,0595  $h^{-1}$  para pH 10 e concentração 50 mg/L, o que coincide com a melhor eficiência de remoção de cor que foi de 98% em 60 min de ozonização.

A menor constante cinética ( $k_1=0,0174 h^{-1}$ ) ocorreu para pH 7 e concentração 150 mg/L e de fato esta foi a reação mais lenta, pois foram necessários 180 min de ozonização para obter eficiência de remoção de 93%.

Chu e Ma (1999) estudaram a ozonização de corantes em pH 4, 7 e 10 e obtiveram constantes cinéticas de 1ª ordem de  $5,2 \times 10^{-4}$  e  $1,2 \times 10^{-4} s^{-1}$  para pH 4;  $1,5 \times 10^{-4}$  e  $5,1 \times 10^{-4} s^{-1}$  para pH 7 e  $1,1 \times 10^{-4}$  até  $6,3 \times 10^{-4} s^{-1}$  em pH 10

Segundo os mesmos autores e Coral (2012) as vias de oxidação de ozônio podem incluir oxidação direta pelo ozônio molecular ou via indireta por meio de radicais hidroxila. Oxidação direta é mais seletiva e predomina em condições ácidas, enquanto a oxidação por radical é menos seletiva e predomina sob condições básicas. Uma vez que o potencial de oxidação de radicais hidroxila é muito mais elevado do que o da molécula de ozônio, a oxidação direta é mais lenta do que a oxidação indireta.

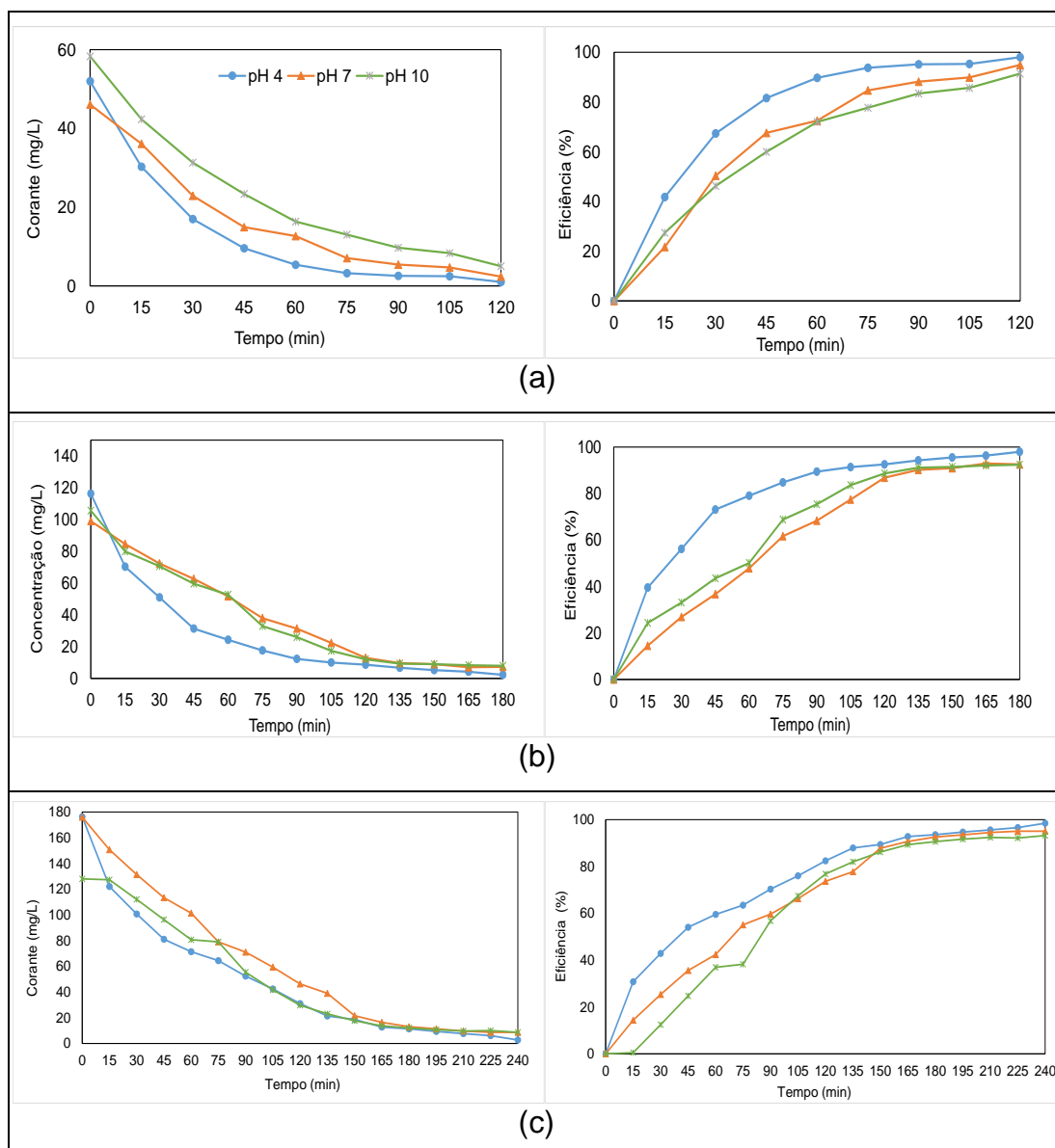
Dessa forma pode-se afirmar que a constante cinética é maior quando a reação ocorre por meio indireto (meio alcalino) ou seja que a oxidação acontece por meio de radicais hidroxilas, o que pode ser observado no presente estudo.

### 4.3 ANÁLISES DA OZONIZAÇÃO PARA SOLUÇÃO 2

Este tópico descreve os resultados e discussões referentes à ozonização da solução de efluente sintético acrescido de corante (Solução 2) em pH inicial de 4, 7 e 10 e concentrações de corante iniciais de 50, 100 e 150 mg/L.

#### 4.3.1 Perfis de amostragem temporal

Na Figura 19 podem ser observadas as variações temporais de concentração do corante para pH 4, 7 e 10 da solução de efluente sintético com corante em concentrações de 50, 100 e 150 mg/L e suas respectivas eficiências de remoção com aplicação de  $0,77 \pm 0,01$  mgO<sub>3</sub>/L.



**Figura 19 - Variações temporais de concentração do corante para pH 4, 7 e 10 da Solução de efluente sintético com 50, 100 e 150 mg/L de corante e suas respectivas eficiências de remoção.**

Os resultados obtidos na ozonização da Solução 2 de 50 mg/L podem ser observados na Figura 19a. As eficiências de remoção de corante ao final de 120 min foram de 98, 95 e 91% para pH 4, 7 e 10, respectivamente. A remoção ocorre de forma mais rápida e eficiente para pH 4 com aproximadamente 90% em 60 min de ozonização.

Pela figura 19b é possível observar que para efluente sintético acrescido de corante 100 mg/L foram necessários 180 minutos de ozonização para que

ocorresse remoção significativa da concentração de corante. Ao final da ozonização as eficiências médias de remoção foram de 98, 93 e 92% para pH 4, 7 e 10 respectivamente. Para pH 4 em 60 minutos de ozonização a eficiência média de remoção foi de 79%, enquanto para pH 7 e 10 a remoção neste mesmo tempo foi de 48 e 50% respectivamente.

Os resultados obtidos para ozonização do efluente sintético com corante de 150 mg/L podem ser observados na Figura 19c. A remoção foi quase total ao final de 240 minutos de ozonização com eficiência média de 98% para pH 4, 95% para pH 7 e 93% para pH 10. A eficiência de remoção em 60 min de ozonização foi de 60% para pH 4, 42% para pH 7 e 37% para pH 10.

Assim como na ozonização da Solução 1 (solução aquosa) também ocorreu aumento proporcional do tempo de ozonização para cada variação de concentração inicial de corante para Solução 2 (solução efluente sintético). Tabrizi (2011) variou a concentração do corante reativo vermelho em 250, 500 e 1000 mg/L e obteve remoção quase que total por ozonização em 60 minutos de tratamento, porém obteve melhor eficiência com concentração de 250 mg/L.

A remoção de corante pelo processo de oxidação por ozônio foi eficiente para todas as variações de pH, porém a maior e mais rápida eficiência de remoção ocorreu para pH 4 (ácido) e não para pH 10 (alcalino) como era esperado pelo aumento da produção de radicais hidroxila, que ocorre em pH elevado.

Pode-se explicar a menor eficiência da ozonização em meio alcalino pela presença dos íons bicarbonato e carbonato presentes no efluente. Estes íons estão mais disponíveis em solução alcalina com a presença do bicarbonato de sódio no efluente sintético (500 mg/L). Dessa forma, os efeitos inibidores que esses íons causam aos radicais hidroxilas são maiores que a vantagem da oxidação por meio de radicais hidroxila.

Em pH 7 pode-se esperar que o mecanismo de oxidação ocorra tanto pelo ozônio molecular quanto pela ação dos radicais hidroxilas. Por isso a ozonização neste pH sempre tem eficiência média entre verificada no pH 4 e a de pH 10.

Segundo Cséfalvay *et al.* (2007) os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem apresentar reação mais significativa com os inibidores do que o ozônio molecular. Isto

também foi verificado por Momenti (2006) que obteve melhores eficiências de remoção de cor em pH 3 (ácido) de 97%.

Santana (2010), também observou melhor remoção de corante em meio alcalino, pois verificou remoções de 62% e 98% em pH 3 e 10 respectivamente, na ozonização do corante *Solophenyl Yellow Arle* 154% durante 5 min.

Na Tabela 19 podem ser observados os valores médios obtidos para temperatura do líquido, turbidez e concentração do corante antes e após a ozonização da solução de efluente sintético com concentração de corante de 50, 100, 150 mg/L nas variações de pH 4, 7 e 10.

**Tabela 19 - Valores dos parâmetros analisados antes e após a ozonização para solução solução de efluente sintético com 50, 100 e 150 mg/L de corante em pH 4, 7 e 10.**

pH	Corante (mg/L)	Parâmetros	N	Antes da Ozonização				Depois da Ozonização			
				X	DP	Máx	Mín	X	DP	Máx	Mín
4	50	Temperatura (°C)	3	18,3	0,98	19,4	17,7	18,6	0,55	19,0	18,0
4	50	Turbidez (UNT)	3	0,16	0,06	0,19	0,10	1,78	0,12	1,92	1,71
4	50	[ ]Corante (mg/L)	3	52	2,65	55	50	1	1,00	2	0
4	50	DQO (mg/L)	3	612	60,17	657	544	568	14,93	585	555
7	50	Temperatura (°C)	3	20,8	1,21	22,2	19,9	20,9	1,33	22,4	20,0
7	50	Turbidez (UNT)	3	0,37	0,15	0,53	0,23	3,43	1,09	4,32	3,43
7	50	[ ]Corante (mg/L)	3	46	7,34	54	40	2	0,58	3	2
7	50	DQO (mg/L)	3	629	27,82	661		595	49,02	652	562
10	50	Temperatura (°C)	3	18,9	0,06	18,9	18,8	18,9	0,47	19,3	18,4
10	50	Turbidez (UNT)	3	1,24	0,48	1,52	0,69	4,30	1,20	5,10	2,92
10	50	[ ]Corante (mg/L)	3	58	3,06	61	55	5	2,00	7	3
10	50	DQO (mg/L)	3	558	116	647	427	585	39,90	626	547
4	100	Temperatura (°C)	3	19,0	3,190	22,5	16,3	18,9	3,12	22,3	16,2
4	100	Turbidez (UNT)	3	0,23	0,05	0,28	0,19	0,22	4,42	3,98	0,00
4	100	[ ]Corante (mg/L)	3	116	4,73	120	111	2	0,58	3	2
4	100	DQO (mg/L)	3	540	21,01	554	516	515	33,08	536	477

*Continua ...*

Continuação

Tabela 19 - Valores dos parâmetros analisados antes e após a ozonização para solução de efluente sintético com 50, 100 e 150 mg/L em pH 4, 7 e 10.

pH	Corante (mg/L)	Parâmetros	N	Antes da Ozonização				Depois da Ozonização			
				X	DP	Máx	Mín	X	DP	Máx	Mín
7	100	Temperatura (°C)	3	19,2	1,00	20,2	18,2	19,2	1,05	20,3	18,2
7	100	Turbidez (UNT)	3	0,37	0,04	0,41	0,33	4,24	0,16	4,42	4,12
7	100	[ ]Corante (mg/L)	3	99	1,73	100	97	7	0,58	8	7
7	100	DQO (mg/L)	3	510	15,62	528	500	493	5,57	499	488
10	100	Temperatura (°C)	3	20,3	2,4	22,8	18,1	20,4	2,45	22,9	18,0
10	100	Turbidez (UNT)	3	0,27	0,08	0,36	0,21	4,10	0,08	4,17	4,01
10	100	[ ]Corante (mg/L)	3	106	4,51	110	101	8	0,00	8	8
10	100	DQO (mg/L)	3	532	18,50	550	513	522	15	537	507
4	150	Temperatura (°C)	3	21,2	1,86	22,9	19,2	21,3	1,90	23,1	19,3
4	150	Turbidez (UNT)	3	0,34	0,11	0,42	0,21	4,92	0,07	4,99	4,86
4	150	[ ]Corante (mg/L)	3	176	5,69	181	170	3	2,52	5	0
4	150	DQO (mg/L)	3	514	16,37	532	500	484	9,81	490	473
7	150	Temperatura (°C)	3	21,5	1,40	23,1	20,4	21,8	1,58	23,5	20,4
7	150	Turbidez (UNT)	3	0,34	0,09	0,44	0,27	4,61	0,51	5,15	4,13
7	150	[ ]Corante (mg/L)	3	176	5,29	180	170	9	0,58	9	8
7	150	DQO (mg/L)	3	501	11,02	512	490	479	10,26	479	470
10	150	Temperatura (°C)	3	21,9	1,66	23,4	20,1	22,1	1,67	23,6	20,3
10	150	Turbidez (UNT)	3	0,28	0,06	0,33	0,22	4,99	0,10	5,10	4,92
10	150	[ ]Corante (mg/L)	3	128	5,20	131	122	9	0,58	9	8
10	150	DQO (mg/L)	3	503	5,77	510	500	474	7,77	476	465

Nota: X = média, N = número de amostras, DP = desvio padrão, Max = máximo, Mín = mínimo, [ ] corante= concentração de corante

Pela Tabela 19 é possível notar que no decorrer do processo de ozonização da solução 2, não houve variação significativa na temperatura em qualquer uma das condições analisadas. A maior variação de temperatura obtida nos perfis de amostragem temporal foi de 0,3 °C.

Pode ser observado na Tabela 19 o aumento da turbidez em todas as variações de pH e concentração do corante. A condição na qual ocorreu maior

aumento foi na de concentração 150 mg/L e pH 10 com variação de  $0,28 \pm 0,06$  UNT para  $4,99 \pm 0,10$  UNT.

A turbidez inicial não foi constante para o efluente sintético (Solução 2), como foi verificado nos ensaios de ozonização da solução aquosa (Solução 1). Este fato está relacionado à preparação do efluente sintético, onde são adicionados glicose, bicarbonato de sódio além de outros sais e nutrientes.

Como já foi explicado anteriormente, o aumento da turbidez está associado ao aumento de sólidos suspensos no decorrer do processo de ozonização. Verificou-se que na ozonização da Solução 2 ocorreu aumento da turbidez mais significativo do que na ozonização da solução 1.

De acordo com a Tabela 19 é possível notar que a concentração do corante diminuiu significativamente em todas as condições pré-estabelecidas.

Para variação da concentração do corante houve necessidade de aumentar o tempo de exposição ao ozônio de forma que para 50, 100 e 150 mg/L a melhor eficiência de remoção do corante ocorreu em 120, 180 e 240 min, respectivamente. Para variação de pH, em todas as condições ocorreram remoções significativas porém as melhores eficiências foram observadas em pH 4 (ácido).

Dessa forma, pela Tabela 19, verificou-se que a melhor condição estabelecida para ozonização da Solução 2, na qual ocorreu melhor e mais rápida remoção de corante foi de pH 4 e concentração de 50 mg/L, com média de  $52 \pm 2,65$  mg/L antes da ozonização e  $1 \pm 1,00$  mg/L depois da ozonização.

Foi possível verificar que não ocorreu remoção significativa de DQO em qualquer variação de pH ou da concentração de corante. A eficiência de remoção máxima foi de 7% observada para pH 4 e concentração de 50 mg/L.

Pode-se observar que para pH 10 e concentração de 50 mg/L a concentração de DQO aumentou de 558 mg/L para 585 mg/L. Segundo Hostachy *et al.* (1977) este aumento pode ocorrer devido ao fato do ozônio primeiramente degradar alguns compostos tóxicos e de elevadas massas moleculares, que podem inibir a biodegradabilidade.

No presente estudo o efluente sintético é composto por bicarbonato de sódio que, como já foi explicado anteriormente, é considerado um “sequestrador” das moléculas de ozônio, o que diminuiu a eficiência de degradação. Além disso,

a oxidação ocorrerá primeiramente para o corante e depois do corante totalmente mineralizado é que se poderia observar remoção significativa da DQO.

Momenti (2006) também não obteve remoção significativa de DQO, cerca de 14% em 10 min de ozonização. Segundo o mesmo autor a eficiência de remoção de DQO com aplicação do ozônio é mais eficaz quando o efluente primeiramente é submetido a algum tratamento biológico.

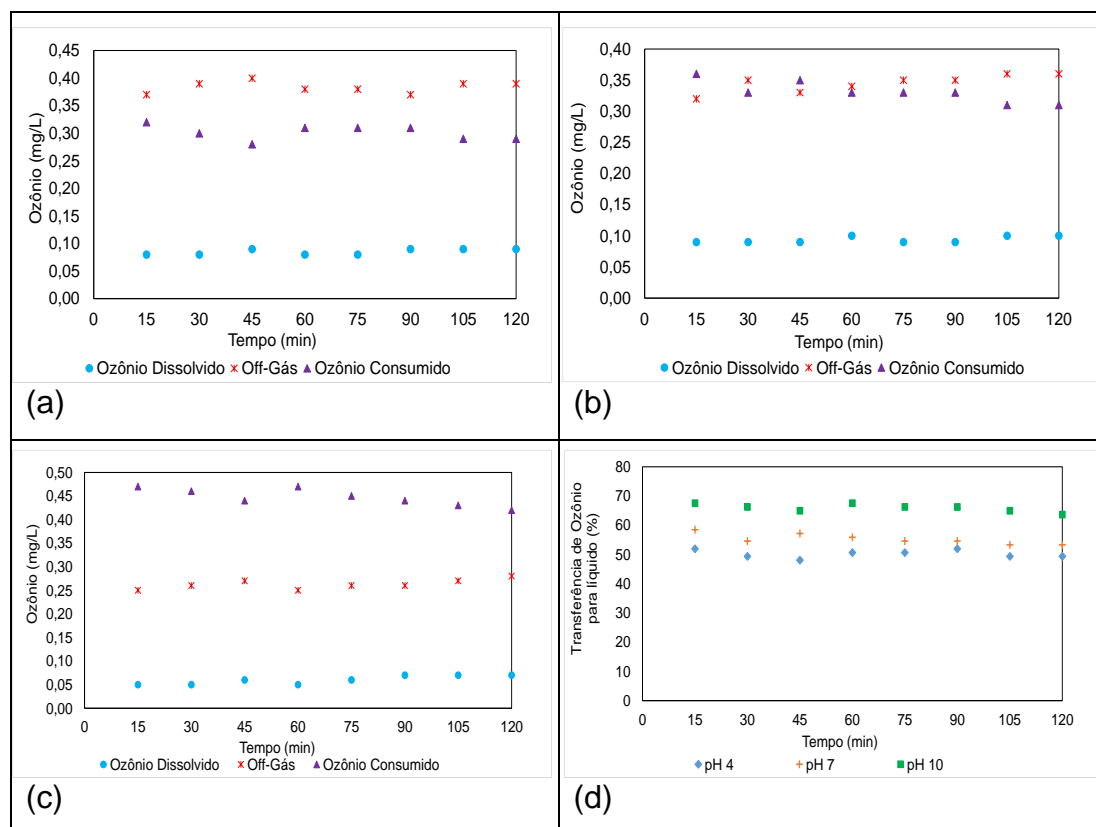
#### 4.3.2 Análise do ozônio dissolvido, *off-gas* e ozônio consumido

No tratamento do efluente sintético com corante, a produção e concentração de ozônio aplicado foram determinada para cada condição de pH e concentração e corante pré-estabelecida. Como a vazão de ar foi constante de 15 L/min em todos os perfis, a parcela de ozônio aplicado foi praticamente a mesma em todos os perfis realizados, em média de  $0,77 \text{ /L} \pm 0,01 \text{ mgO}_3$ .

Como os experimentos ocorreram em faixa de temperatura entre 18 e 22 °C não foi verificada variação significativa da capacidade de produção de ozônio pelo equipamento em função da temperatura.

Na Figura 20 podem ser observados os valores médios das concentrações de ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido e da transferência do ozônio a cada 15 min durante 120 min de ozonização para pH 4, 7 e 10 da Solução 2 com 50 mg/L de corante aplicação de  $0,77 \pm 0,01 \text{ mg O}_3/\text{L}$ .





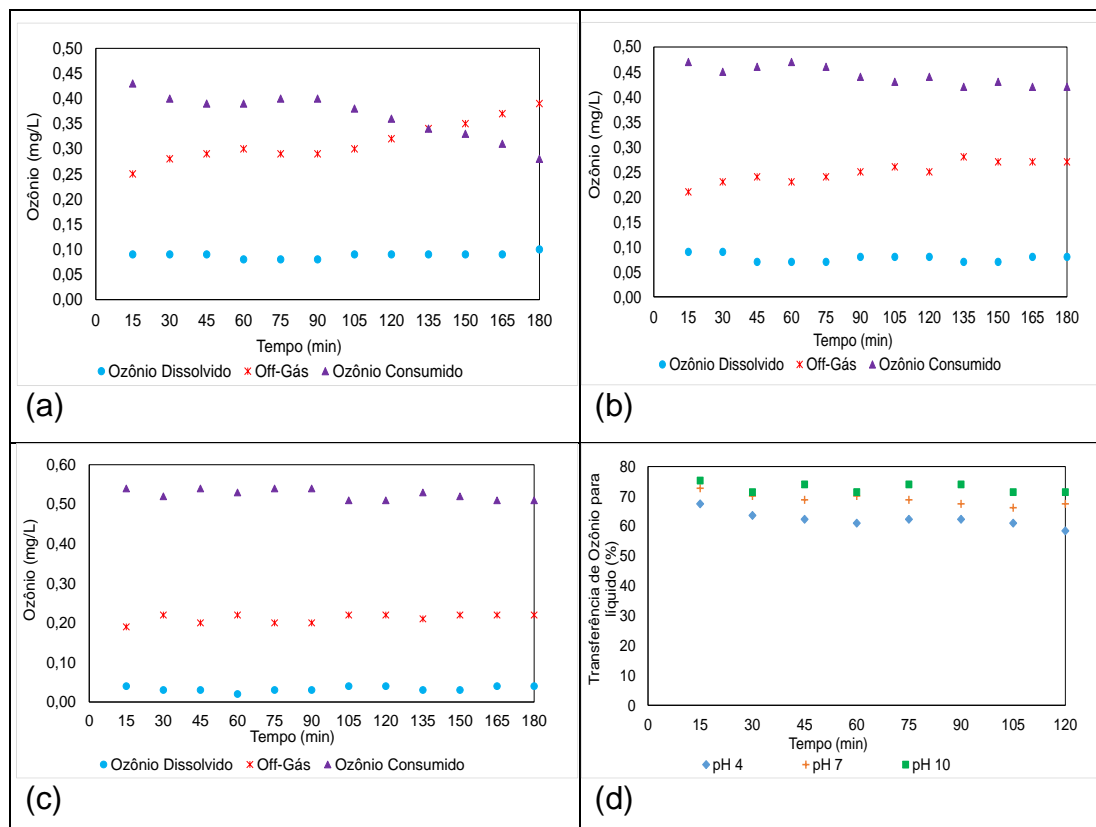
**Figura 20 - Ozônio dissolvido, off-gas, ozônio consumido para pH 4 (a), pH 7 (b), pH 10 (c) e transferência de ozônio para o meio líquido para Solução 2 com concentrações de 50 mg/L (d) com aplicação de em média 0,77 mgO<sub>3</sub>/L.**

A concentração média da parcela consumida de ozônio para os ensaios em pH 4 durante 120 min foi de 0,30 mgO<sub>3</sub>/L, a porção de ozônio dissolvido foi de 0,09 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de aproximadamente 50% (Figura 20a e 20d).

Para pH 7 (Figura 20b) nas mesmas condições, a parcela média de ozônio consumido foi de 0,33 mg O<sub>3</sub>/L, média de ozônio dissolvido foi 0,09 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de 55% (Figura 20d).

A melhor transferência de ozônio para líquido foi de aproximadamente 66% (Figura 20d) para pH 10, com concentração de ozônio consumido e dissolvido de 0,45 e 0,06 mgO<sub>3</sub>/L respectivamente (Figura 20c).

Por meio da Figura 21 podem ser observados os valores médios do ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido e transferência do ozônio a cada 15 minutos durante 180 min de ozonização para pH 4, 7 e 10 da Solução 2 com concentração de corante de 100 mg/L.



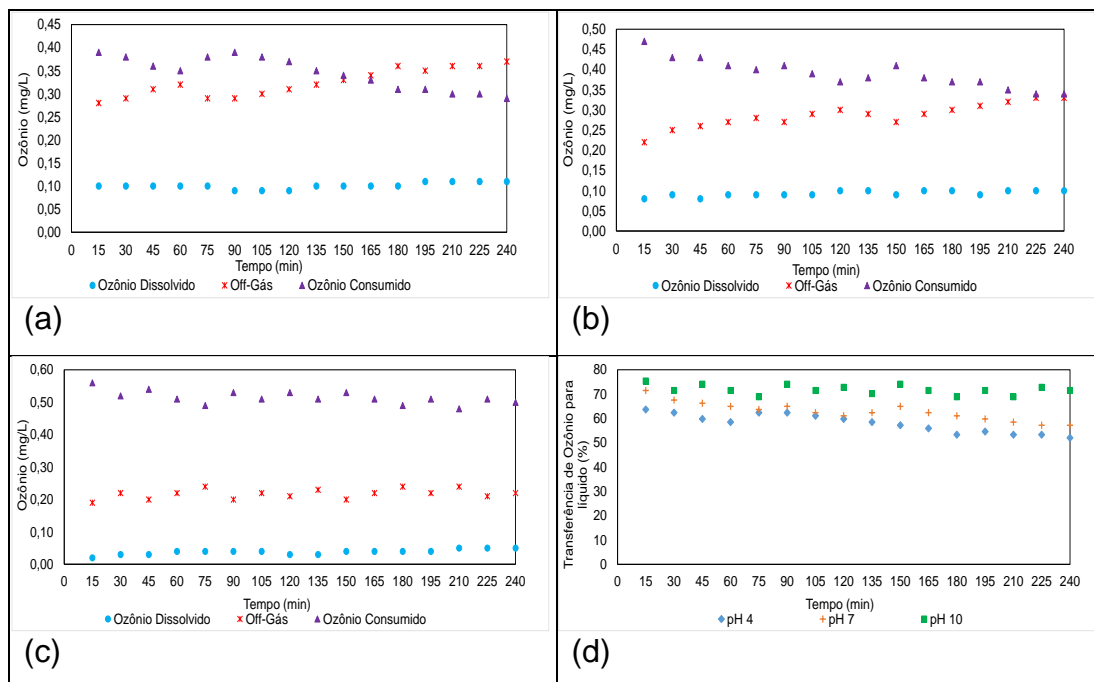
**Figura 21 - Ozônio dissolvido, off-gas, ozônio consumido para pH 4 (a), pH 7 (b), pH 10 (c) e transferência de ozônio para o meio líquido para Solução 2 com concentrações de 100 mg/L (d) com aplicação de em média 0,77 mgO<sub>3</sub>/L**

Para pH 4 a concentração média da parcela consumida de ozônio durante 180 min foi de 0,37 mgO<sub>3</sub>/L, a porção de ozônio dissolvido foi de 0,09 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de aproximadamente 59% (Figura 21a e 21d).

Para pH 7 (Figura 21b) sobre as mesmas condições, a parcela média de ozônio consumido foi de 0,25 mg O<sub>3</sub>/L, média de ozônio dissolvido foi 0,08 mg O<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de 68% (Figura 21d).

A melhor transferência de ozônio para líquido foi de aproximadamente 73% (Figura 21d) para pH 10, com parcela de ozônio consumido e dissolvido de 0,53 e 0,03 mgO<sub>3</sub>/L respectivamente (Figura 21c).

Por meio da Figura 22 podem ser observados os valores médios do ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido e transferência do ozônio a cada 15 min durante 240 min de ozonização para pH 4, 7 e 10 da Solução 2 com concentração de corante de 150 mg/L.



**Figura 22 - Ozônio dissolvido, off-gas, ozônio consumido para pH 4 (a), pH 7 (b), pH 10 (c) e transferência de ozônio para o meio líquido para Solução 2 em concentração de corante de 150 mg/L (d) com aplicação de em média 0,77 mgO<sub>3</sub>/L**

Para pH 4 a concentração média da parcela consumida de ozônio foi de 0,35 mgO<sub>3</sub>/L durante 240 min foi de 0,35 mgO<sub>3</sub>/L, a porção de ozônio dissolvido foi de 0,10 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de aproximadamente 58%. (Figura 22a e 22d).

Para pH 7 (Figura 22b) sobre as mesmas condições, a parcela média de ozônio consumido foi de 0,39 mg O<sub>3</sub>/L, média de ozônio dissolvido foi 0,09 mg O<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de 63% (Figura 22d).

Assim como para as soluções aquosas de 50 e 100 mg O<sub>3</sub>/L, melhor transferência de ozônio para líquido foi para pH 10 de aproximadamente 72% (Figura 22d), com parcela de ozônio consumido e dissolvido de 0,51 e 0,04 mgO<sub>3</sub>/L respectivamente (Figura 22c).

A eficiências de transferência de ozônio foram maiores do que as reportadas por Xu *et al.* (2002) de 30 a 55% para concentração de 1 a 50 mg/L em reatores tubulares de 2,60 m de altura.

Assirati (2005) obteve eficiências de transferência superiores aos encontrados neste estudo (97%), pois com dosagens aplicadas de 3,0 até 33,0 mgO<sub>3</sub>/L em um reator tubular construído em PVC, de dimensões de 2,80 m de

comprimento útil, diâmetro interno de 100 mm e volume aproximado de 24 L. O mesmo autor verificou eficiências de transferência de ozônio a fase líquida, em geral, acima de 97%, valores superiores aos encontrados no presente estudo.

Chiang *et al.* (1999) comprovaram que para aumentar a eficiência de absorção, o gás contendo ozônio deve ser introduzido na água sob a forma de pequenas bolhas, para permitir melhor contato entre o ar ozonizado e as substâncias dissolvidas no líquido.

Assim como para os ensaios realizados com solução aquosa, na ozonização do efluente sintético também não ocorreram mudanças expressivas nas parcelas de ozônio com relação ao tempo.

Os resultados obtidos nas condições de pH e concentração de corante para Solução 2 com concentração de ozônio aplicado de 0,77 mgO<sub>3</sub>/L estão dispostos na Tabela 20:

**Tabela 20 - Valores das parcelas médias de ozônio aplicado, gasoso, dissolvido, consumido e transferência do ozônio, para o tratamento da Solução 2 em todas as condições de pH e concentração de corante.**

[ ] Corante (mg/L)	pH	[ ] Ozônio Aplicado (mg/L)	[ ] Ozônio Dissolvido (mg/L)	[ ] Off gás (mg/L)	[ ] Ozônio Consumido (mg/L)	Transferência ozônio para líquido (%)
50	4	0,77	0,09	0,38	0,30	50
50	7	0,77	0,09	0,35	0,33	55
50	10	0,77	0,06	0,26	0,45	66
100	4	0,77	0,09	0,31	0,37	59
100	7	0,77	0,08	0,25	0,44	68
100	10	0,77	0,03	0,21	0,53	73
150	4	0,77	0,10	0,32	0,35	58
150	7	0,77	0,09	0,29	0,39	63
150	10	0,77	0,04	0,22	0,51	72

Nota: [ ] = concentração

### 4.3.3 Determinação das constantes cinéticas

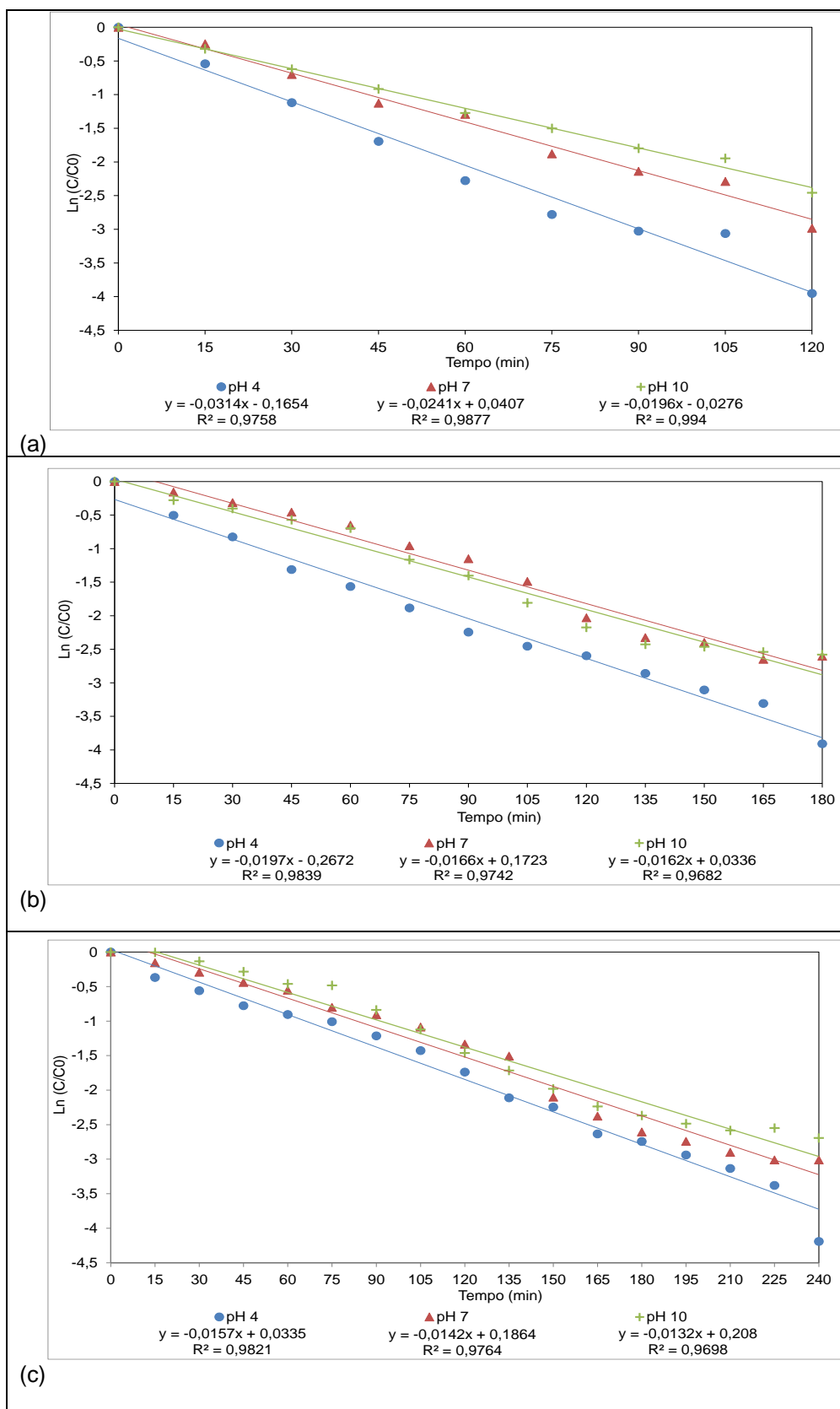
Os resultados para constante cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para ozonização do corante em diferentes variações de pH e concentrações iniciais de corante podem ser observados na Tabela 21.

**Tabela 21 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira e segunda ordem e seus respectivos coeficientes de relação**

Constante cinética de 1ª ordem				Constante cinética de 2ª ordem			
pH	Concentrações			pH	Concentrações		
	(mg.L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		(mg.L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
4,0	50	0,0314	0,9758	4,0	50	0,0066	0,7661
	100	0,0197	0,9839		100	0,0018	0,7744
	150	0,0157	0,9821		150	0,0010	0,6157
7,0	50	0,0241	0,9877	7,0	50	0,0028	0,7962
	100	0,0166	0,9742		100	0,0008	0,8825
	150	0,0142	0,9764		150	0,0005	0,8681
10,0	50	0,0196	0,9940	10,0	50	0,0013	0,8685
	100	0,0162	0,9682		100	0,0007	0,9226
	150	0,0132	0,9698		150	0,0005	0,9223

A partir da Tabela 21 é possível observar que assim como para Solução 1, para Solução 2 os valores do coeficiente de correlação R<sup>2</sup> mais próximos de 1 foram melhores para o ajuste de pseudo-primeira ordem. Desta forma rejeita-se a cinética de pseudo-segunda ordem e caracteriza-se a reação como cinética de pseudo-primeira ordem.

Pela Figura 23 podem ser observados os gráficos lineares decrescentes para as reações de pseudo-primeira ordem.



**Figura 23 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem nas condições pré estabelecidas e pH e concentração inicial de corante. (a), (b) e (c) concentração inicial de corante de 50, 100 e 150 mg/L, respectivamente**

A partir da Figura 23 pode-se observar a linearidade das constantes cinéticas. Os resultados para o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) tiveram variações entre 0,9682 para pH 4 e concentração 100 mg/L (Figura 23b) e 0,9940 para pH 10 e concentração 50 mg/L (Figura 23a).

Pela Tabela 21 e Figura 23 também é possível observar que para ozonização da Solução 2, as constantes cinéticas diminuem conforme ocorre o aumento da concentração do corante, isto também é observado na ozonização da Solução 1.

As constantes cinéticas da ozonização da Solução 2 diminuíram conforme o aumento do pH, ou seja quanto menor o pH maior a constante cinética, diferente do que foi observado para Solução 1.

A maior constante cinética ( $k_1$ ) foi de 0,0314 para pH igual a 4 e concentração 50 mg/L, o que coincide com a melhor eficiência de remoção de cor que foi de 98% em 120 min de ozonização.

A menor constante cinética ( $k_1=0,0132 \text{ min}^{-1}$ ) ocorreu para pH igual a 10 e concentração 150 mg/L e de fato esta foi a reação mais lenta pois foram necessários 240 min de ozonização para obter eficiência de remoção de 93%.

Cavalcanti (2001) estudou a cinética de reação da ozonização do corante reativo azul turquesa REM G Extra, verificou cinética de primeira ordem, com aumento do valor da constante de velocidade  $k$  à medida em que o pH inicial da solução diminui: 0,1114, 0,1256 e 0,1454  $\text{min}^{-1}$  para pH 11, 7 e 3, respectivamente.

Para ozonização da Solução 2 a melhor constante cinética de pseudo-primeira ordem ocorre em meio ácido, porque em meio alcalino os íons bicarbonato estão mais disponíveis e os efeitos inibidores que esses íons causam aos radicais hidroxilas são maiores do que a produção de radicais.

#### 4.4 ANÁLISES DO OZÔNIO DISSOLVIDO, *OFF GAS* E OZÔNIO CONSUMIDO EM ÁGUA

A produção e parcela de ozônio aplicado em água foi determinada para cada condição de pH e concentração e corante pré-estabelecida e foi praticamente a mesma em todos os perfis realizados, em média de  $0,72 \pm 0,03$  mgO<sub>3</sub>/L.

Por meio da Figura 24 e 25 podem ser observados os valores do ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido e transferência do ozônio a cada 15 minutos durante 300 minutos de ozonização de água em pH 4, 7 e 10.



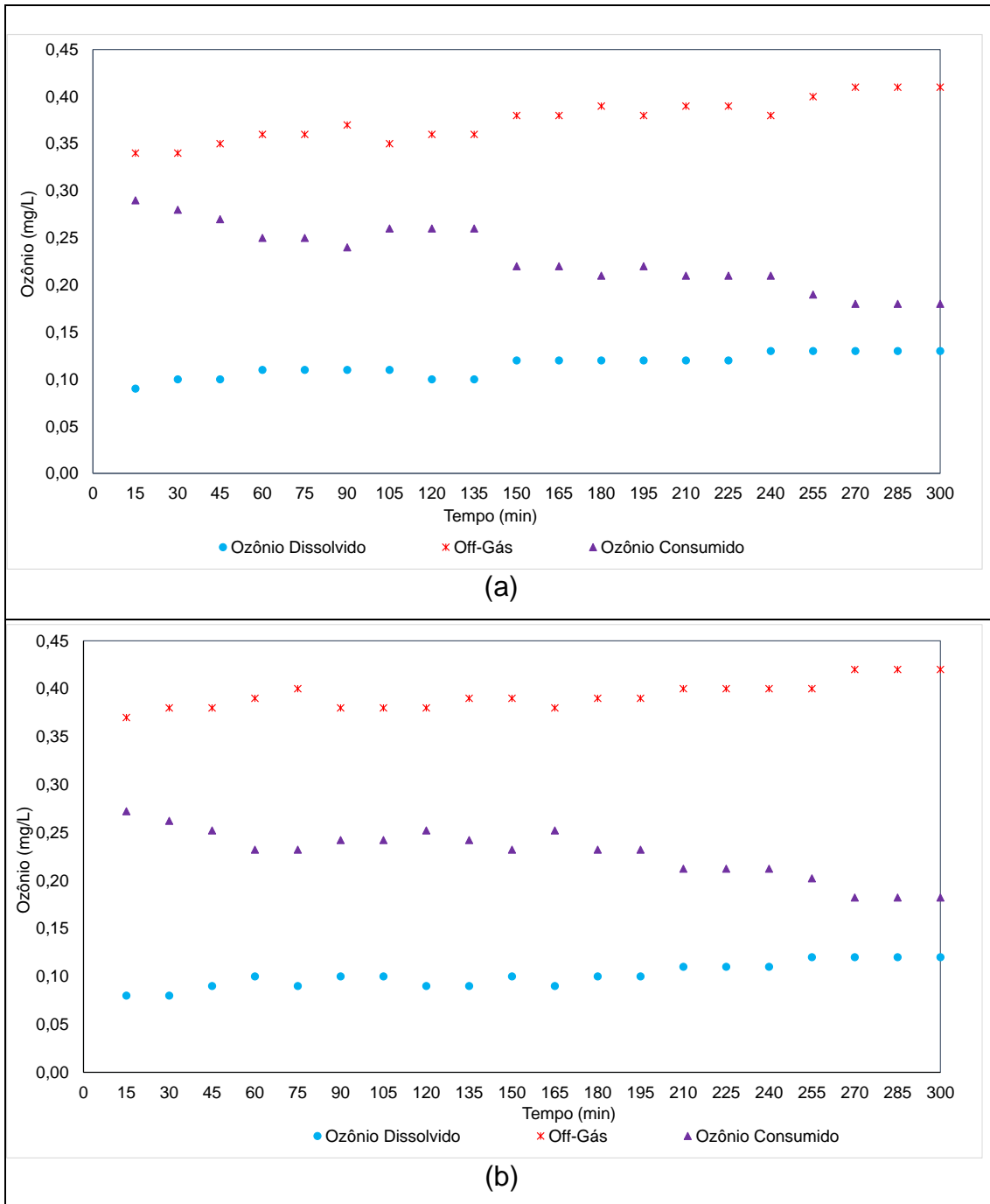
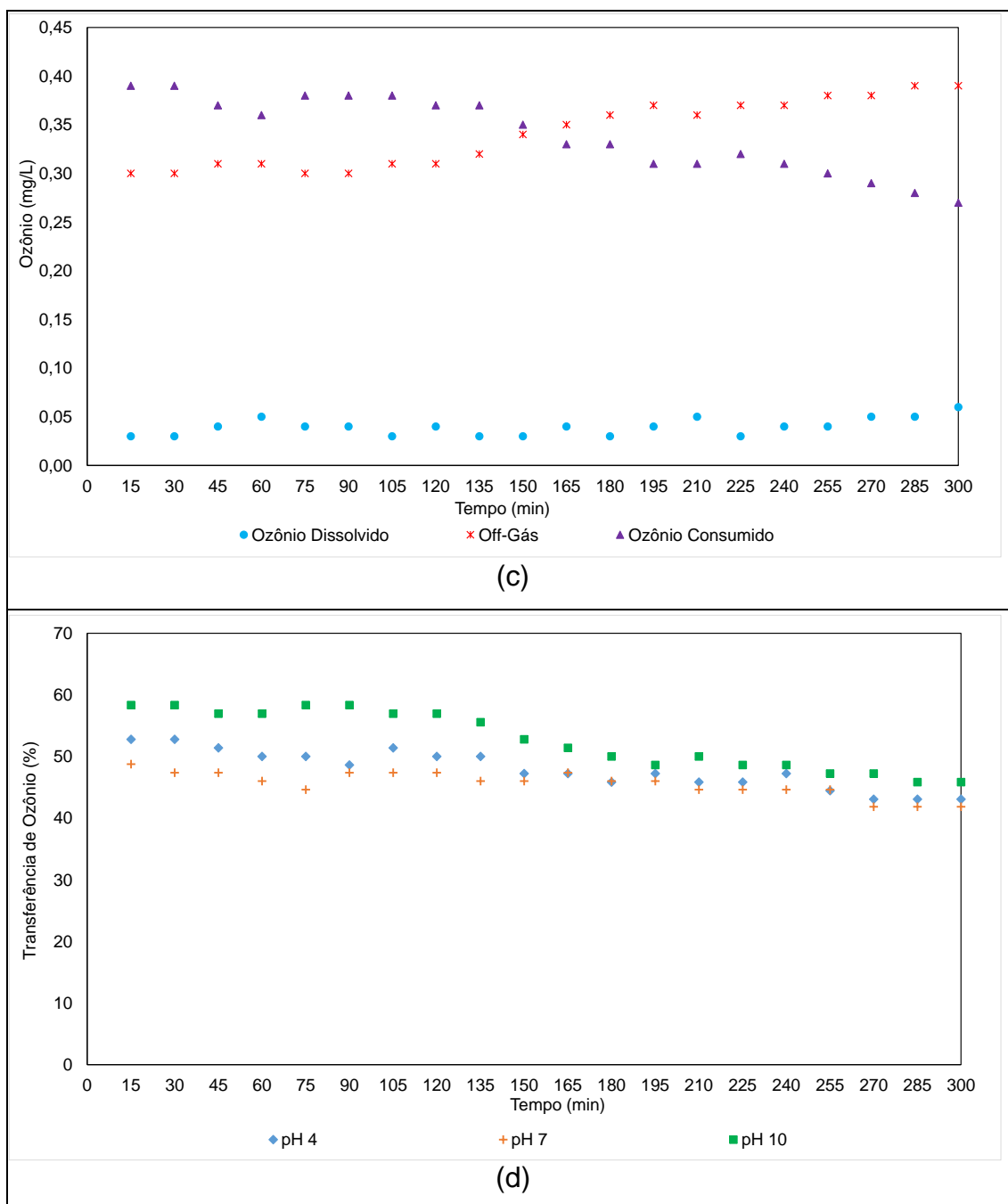


Figura 24 a) e b) - Ozônio dissolvido, off-gás, ozônio consumido e transferência de ozônio (d) para ozonização de água limpa em pH 4 (a), 7(b) e 10 (c) (Cont.)



**Figura 25 c) e d) - Ozônio dissolvido, off-gas, ozônio consumido e transferência de ozônio (d) para ozonização de água limpa em pH 4 (a), 7(b) e 10 (c)**

A concentração média da parcela consumida de ozônio para os ensaios em pH 4 durante 60 min foi de 0,25 mgO<sub>3</sub>/L, a porção de ozônio dissolvido foi de 0,12 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de aproximadamente 50% (Figura 24a e 25d).

Para pH 7 (Figura 24b) sobre as mesmas condições, a parcela média de ozônio consumido foi de 0,23 mgO<sub>3</sub>/L, média de ozônio dissolvido foi 0,10 mgO<sub>3</sub>/L e a transferência média foi de 46% (Figura 25d).

A melhor transferência de ozônio para líquido foi de aproximadamente 53% (Figura 25d) para pH 10, com parcela de ozônio consumido e dissolvido de 0,34 e 0,04 mgO<sub>3</sub>/L, respectivamente (Figura 25c).

A concentração de ozônio dissolvido foi constante com relação ao tempo e foi menor para pH 10, o que está relacionado com a decomposição do ozônio ocorrer em meio alcalino.

Os resultados de transferência de ozônio foram semelhantes aos resultados obtidos para solução 1 e para solução 2. Esta semelhança pode estar relacionada à vazão de ar e a produção de ozônio constante em todas os ensaios realizados.

Chu e Ma (1999) aplicaram ozônio em água para pH 4, 7 e 10 e também verificaram que a concentração de ozônio na solução foi constante. Os mesmos autores afirmam que normalmente isto pode ocorrer quando o ozônio é oferecido em excesso.

Dessa forma a parcela de ozônio aplicada é maior do que as parcelas consumidas, dissolvidas ou que sobram no *off gas*, o que de fato, ocorreu para todos os ensaios realizados neste estudo.

#### 4.5 INFLUÊNCIA DO pH E DAS VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO CORANTE NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CORANTE PELA OZONIZAÇÃO

A ozonização da Solução 1 e da Solução 2 ocorreu pelo tempo necessário para remoção significativa da concentração de corante.

Os tempos de tratamento variaram de 60 a 240 min de acordo com a solução ozonizada, com pH e concentração inicial de corante.

Para determinação da influência do pH e da concentração de corante na remoção do corante foi necessário adotar um único tempo de tratamento.

Os testes estatísticos foram realizados nos resultados de eficiência de remoção após 60 min de ozonização. Esta determinação ocorreu por este ser o menor tempo de tratamento e conseqüentemente o tempo em comum para todas as condições estabelecidas.

Os efeitos estimados para eficiência da remoção da concentração de corante podem ser observados na Tabela 22 devido à variação de pH e concentração de corante.

**Tabela 22 - Efeitos estimados para eficiência de remoção do corante devido a variação de pH e concentração de corante.**

	Parâmetros	Efeitos	Erro padrão <sup>1</sup>	T (11)	p-valor	Erro padrão <sup>2</sup>
Remoção do corante (%) (Solução 1)	Média/Intercepto	74,1333	1,101249	67,3175	0,000000	1,101249
	[ ]i Corante (mg/L) (L)	-37,3333	2,462468	-15,1609	0,000000	1,231234
	pH (L)	11,5556	2,462468	4,6927	0,000658	1,231234
	pH x [ ]i Corante	5,5556	2,462468	2,2561	0,045402	1,231234
Remoção do corante (%) (Solução 2)	Média/Intercepto	60,7333	2,017221	30,10743	0,000000	2,017221
	[ ]i Corante (mg/L) (L)	-29,0000	4,510643	-6,42924	0,000049	2,255322
	pH (L)	-14,1111	4,510643	-3,12840	0,009605	2,255322
	pH x [ ]i Corante	7,8889	4,510643	1,74895	0,108110	2,255322

Nota: (L) - Linear; <sup>1</sup> Erro padrão do efeito; <sup>2</sup> Erro padrão do coeficiente

Na Tabela 22 é possível observar que o pH e a concentração de corante inicial exerceram efeitos significativos ao nível de 5% de significância para a eficiência de remoção de corante, pois apresentaram p-valores inferiores a 0,05.

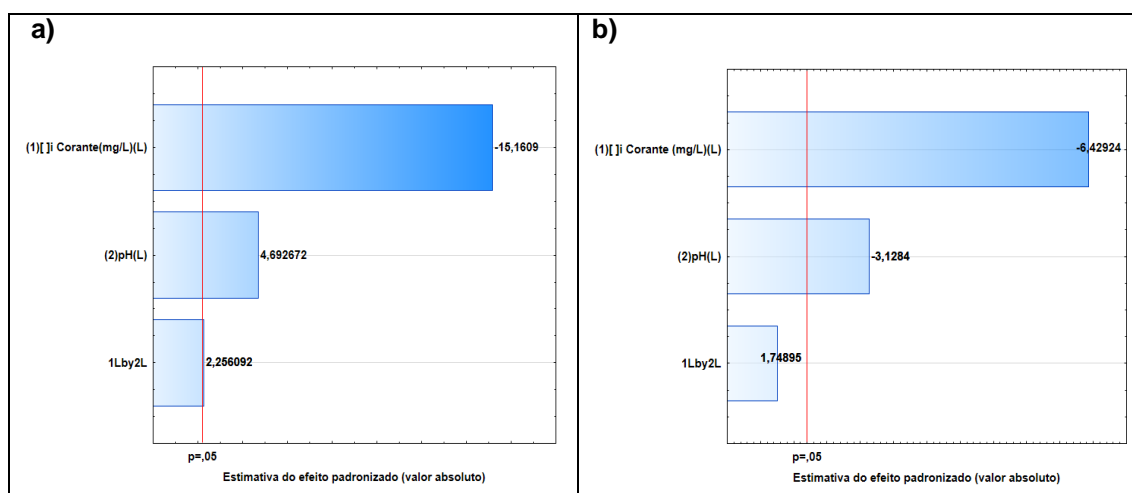
O fator pH exerceu efeitos positivos na ozonização da Solução 1 enquanto o fator concentração inicial de corante inferiu efeitos negativos sobre essa mesma variável resposta. Desta maneira, quanto maior o pH e menor a concentração inicial de corante, maior a eficiência de remoção.

Para ozonização da Solução 2, tanto os fatores pH como concentração inicial do corante exerceram efeitos negativos na eficiência de remoção de corante, ou seja quanto menor o pH e menor a concentração inicial do corante, maior a eficiência de remoção.

Tanto para ozonização da Solução 1 quanto para Solução 2 a influência da concentração inicial do corante na variável resposta (eficiência de remoção do corante), foi mais significativa do que a influência do pH.

Foi observada significância na interação entre os fatores pH e concentração inicial do corante para Solução 1 ( $p < 0,05$ ), ao contrário do observado para Solução 2 ( $p > 0,05$ ).

Os gráficos de Pareto, nos quais estão ilustradas a significância dos fatores pH e concentração inicial de corante na variável resposta, ao nível de 95% de confiança, são apresentados na Figura 25.



**Figura 26 - Gráficos de Pareto para (a) remoção de cor da Solução 1, (b) remoção de cor da Solução 2.**

Na Figura 25, é possível verificar a mesma tendência de significância dos fatores observados na Tabela 22 dos efeitos estimados. Os fatores significativos ao nível de 5% são representados pelas colunas horizontais que ultrapassam as linhas vermelhas ( $p$ -valor 0,05).

As análises de variância para eficiência de remoção de concentração de corante podem ser observadas na Tabela 23.

**Tabela 23 - Análise de variância para a eficiência de remoção do corante por ozonização da Solução 1 e da Solução 2**

	Fontes de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Remoção do corante (%) (Solução 1)	Regressão (corante)	4181,333	1	4181,333	229,854	4,844	47,451
	Regressão (pH)	400,593	1	400,593	22,0212	4,844	4,5460
	Regressão (pH x Corante)	92,593	1	92,593	5,0900	4,844	1,0507
	Erro	200,104	11	18,191			
	Total SS	4874,622	14				
Remoção do corante (%) (Solução 2)	Regressão (corante)	2523,000	1	2523,000	41,3351	4,844	8,5332
	Regressão (pH)	597,370	1	597,370	9,78691	4,844	2,0204
	Regressão (pH x Corante)	186,704	1	186,704	3,05883	4,844	0,6314
	Erro	671,415	11	61,038			
	Total SS	3978,489	14				

Na Tabela 23 é possível verificar a significância dos modelos de regressão no intervalo de 95% de confiança para remoção de corante, através da relação da razão de  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$ . Os efeitos dos fatores na remoção de corante são considerados significativos quando  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ .

Nas análises da Solução 1, para o fator regressão de concentração de inicial de corante, pH e interação entre esses dois fatores, obteve-se  $F_{\text{calculado}}$  de 229,854, 22,0212 e 5,0900 superiores ao valor de  $F_{\text{tabelado}}$  de 4,844. Dessa forma todos os efeitos foram significativos. As razões de  $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$  foram de 47,451, 4,5460 1,0507, respectivamente.

Para Solução 2, os valores de  $F_{\text{calculado}}$  de 41,3351, 9,78691 e 3,05883 para concentração inicial de corante, pH e interação, foram inferiores aos determinados para Solução 1. O valor de  $F_{\text{tabelado}}$  foi de 4,844 e as razões de  $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$  foram de 8,5332, 2,0204 e 0,6314, respectivamente.

Os efeitos foram significativos para concentração inicial do corante e para pH ao contrário do que ocorre para interação entre os dois fatores, o  $F_{\text{calculado}}$  (3,05883) é menor que o  $F_{\text{tabelado}}$  (4,844).

Segundo Barros Neto *et al.* (2007), para que uma regressão seja, não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão deve ser no mínimo maior que 4.

Dessa forma para Solução 1 mesmo que a interação entre os fatores seja significativa não é útil para fins preditivos pois o  $F_{cal}/F_{tab}$  foi menor que 4 (1,0507). Para Solução 2 nem o pH e nem a interação entre os fatores podem ser uteis para fins preditivos.

As superfícies de resposta e as curvas de nível para eficiência de remoção de corante no processo de ozonização, geradas a partir dos modelos de regressão, são ilustradas na Figura 26.

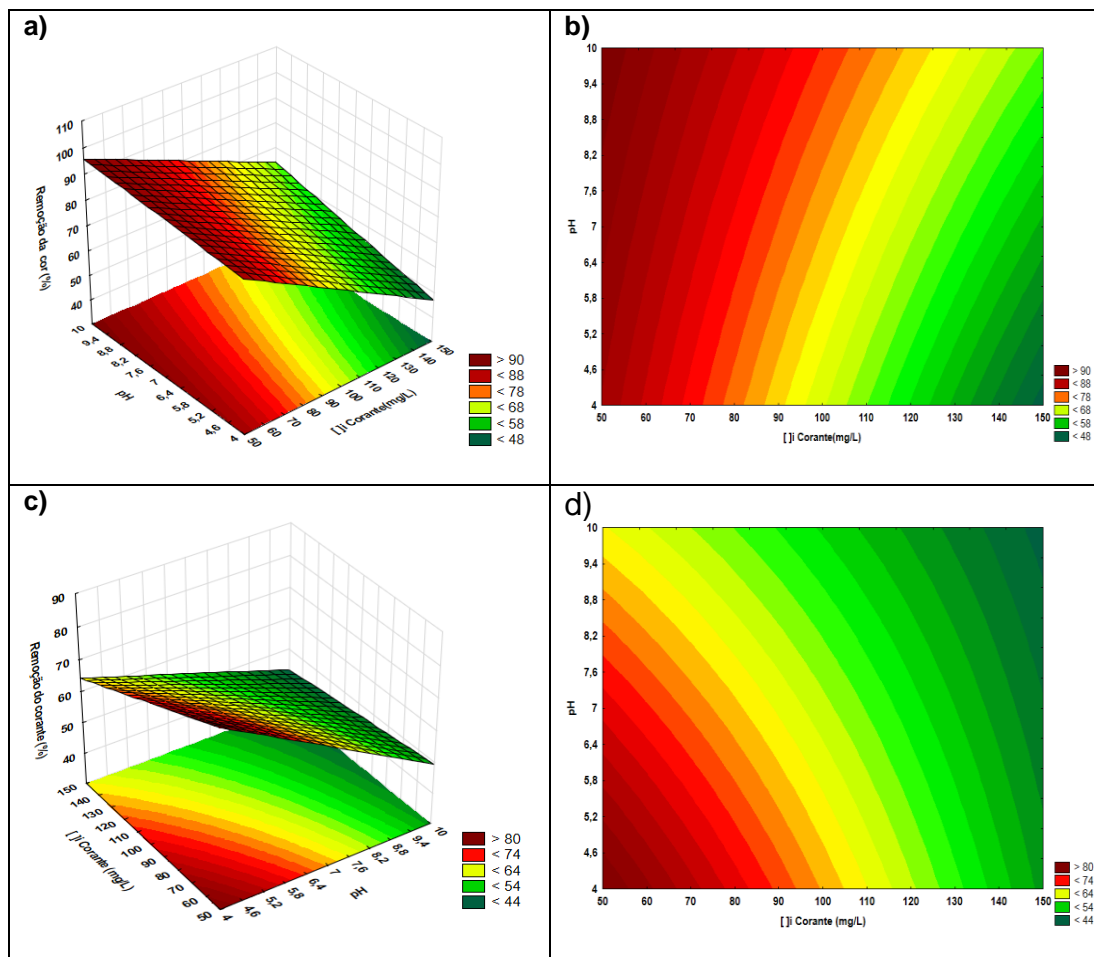


Figura 27 - Superfícies de resposta e curvas de nível para remoção de corante nas condições de pH e concentração inicial de corante: (a) superfície de resposta para Solução 1, (b) curvas de nível para Solução 1 (c) superfície de resposta para Solução 2 (d) curvas

É possível observar na Figura 26a e Figura 26c, gráficos tridimensionais no qual estão relacionados o percentual da corante removido em função da variação do pH e da concentração inicial do corante para Solução 1 e 2.

Para Solução 1 (Figura 26a e 26b), o aumento do pH e a diminuição da concentração inicial de corante resultaram em maiores eficiências de remoção da corante. De forma que o ponto ótimo (>90) com aproximadamente 100% de eficiência de remoção em pH 10 e concentração 50 mg/L. Porém as eficiências acima de 90% também podem ser observadas nos intervalos de concentração inicial de corante de 50 a 60 mg/L em todas as variações de pH.

Na ozonização da Solução 2 (Figura 26c e 26d) o aumento da eficiência de remoção ocorre conforme menor pH e menor concentração de corante. As maiores eficiências foram superior a 80%, menores do que para as análises da Solução 1. Esta diferença foi explicada anteriormente pela presença do bicarbonato de sódio na Solução 2.

As maiores eficiências para ozonização da Solução 2, foram atingidas no pH de 4 a 10 e concentração inicial de 50 a 70 mg/L.

Para todos os ensaios realizados e testes estatísticos aplicados, pode-se constatar que a concentração inicial de corante exerceu influência mais significativa na remoção do corante do que a variação do pH.

#### 4.6 BIOENSAIOS

Os testes de toxicidade foram realizados antes e após a ozonização para Solução 1 e para Solução 2 em suas melhores condições de remoção.

Para ambas as soluções a melhor condição foi de concentração inicial de corante de 50 mg/L porém para Solução 1 no pH 10 e para Solução 2 no pH 4, ambas com eficiências de remoção de 98% em 60 e 120 min de ozonização respectivamente.

Na Tabela 24 podem ser observados os dados de toxicidade da Solução 1 antes e após 60 min ozonização, para o organismo teste *Daphnia similis*.



**Tabela 24 - Resultados dos bioensaios de toxicidade aguda antes e após a ozonização para Solução 1 e 2 com o organismo teste *Daphnia similis***

	Antes da Ozonização				Depois da Ozonização			
	OE	ET	E(%)	R	OE	ET	E(%)	R
Solução 1	20	13	65	TA	20	20	100	TA
Solução 2	20	9	45	TA	20	16	80	TA

Nota: OE = Organismos expostos, TA = Toxicidade aguda, ET = Efeito Total, E(%) =Efeito em porcentagem, R = Resultado

A partir da Tabela 24 verificou-se que todas as amostras apresentaram toxicidade ( $CL(50) > 50\%$ ) ou indícios de toxicidade aguda ( $CL(50) < 0$ ) para o organismo teste *Daphnia similis*.

Para Solução 1 antes e após a ozonização, a porcentagem de mortalidade foi de 65% de 100% de mortalidade, respectivamente. Para a Solução 2 os resultados foram de 45% e 80% de mortalidade antes e depois do tratamento respectivamente.

Para ambas as soluções foi constatada maior porcentagem de mortalidade após a ozonização, o que pode estar relacionado aos subprodutos formados com a oxidação das moléculas orgânicas presentes no corante e em outros compostos presentes no efluente sintético. Dessa forma pode-se afirmar que os subprodutos formados após a ozonização são mais tóxicos do que o próprio efluente e corante.

A porcentagem de mortalidade após o tratamento foi maior para Solução 1 (na qual a ozonização ocorreu em pH 10) do que na Solução 2 (na qual a ozonização ocorreu em pH 4). Segundo Silva (2008), subprodutos podem ser formados principalmente em reações envolvendo radical hidroxila e podem incluir hidroxilização de anéis benzeno, que normalmente não se tornam reativos ao ozônio molecular.

Baptista *et al.* (2000) avaliaram a toxicidade aguda de efluentes não-tratados e tratados provenientes de uma indústria têxtil e verificaram alta toxicidade no efluente não-tratado para o organismo teste *Daphnia magna*, que possui sensibilidade muito próxima ao da *Daphnia similis* utilizada neste estudo.

## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nos ensaios, análises e determinações realizadas ao longo do período de operação do gerador de ozônio pode se depreender que:

- A eficiência de remoção de corante pelo processo de ozonização foi significativa, acima de 90% para todas as variações de pH e concentração inicial de corante, tanto para solução aquosa acrescida de corante (Solução 1) quanto para solução de efluente sintético acrescidos de corante (Solução 2);
- A remoção da corante foi mais rápida para os ensaios realizados com a Solução 1 quando comparados com a Solução 2;
- As melhores eficiências de remoção foram de 98% para ambas soluções ozonizadas. Para a Solução 1 ocorreu em 60 min e pH igual a 10 e concentração inicial de 50 mg/L. Para Solução 2 ocorreu em 120 min em pH igual a 4 e concentração de 50 mg/L;
- De acordo com os testes estatísticos aplicados para os resultados em 60 min de ozonização verificou-se que a influência da concentração inicial de corante foi mais significativa do que a influência do pH na remoção de corante;
- Para Solução 2 ocorreu a análise da remoção de matéria orgânica em termos de DQO, porém a eficiência máxima de remoção não foi significativa, com máxima de 7%;
- Para Solução 1 a melhor transferência de ozônio para água foi de 70% em pH 10 e concentração inicial de corante de 150 mg/L, já para Solução 2 foi de 73% para concentração de 100 mg/L e pH igual a 10;
- As melhores transferências foram em pH igual a 10 o que pode estar relacionado a decomposição do ozônio ocorreu de forma mais rápida e efetiva em meio alcalino;
- Os resultados se ajustaram a constante cinética de 1ª ordem de forma que para ambas as soluções analisadas;

- Para Solução 1 a maior constante cinética ( $k_1$ ) foi de 0,0595 para condição pH 10 e concentração 50 mg/L e a menor foi de  $k_1=0,0174$  ocorreu para pH 7 e concentração 150 mg/L;
- Para Solução 2 as constantes cinéticas ( $k_1$ ) variaram de 0,0314 para condição pH 4 e concentração 50 mg/L até  $k_1=0,0132$  para pH 10 e concentração 150 mg/L;
- Com relação aos testes de toxicidade, todas as amostras analisadas apresentaram toxicidade aguda, ou indícios de toxicidade. A porcentagem de mortalidade de *Daphnia similis* foi maior para as amostras ozonizadas;
- Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que o ozônio é eficiente na remoção da corante, porém se torna necessário estudar os subprodutos gerados com essa oxidação das cadeias químicas existentes no corante.

## 6 RECOMENDAÇÕES

Neste tópico estão descritas algumas recomendações para trabalhos futuros nesta área.

- Estudar diferentes vazões de ar, tempos de contato e dosagens de ozônio para conseguir maior eficiência de transferência de ozônio para líquido;
- Verificar a influência de reações de radicais livres na ozonização de corante;
- Realizar testes cromatográficos para determinação dos subprodutos formados durante o tempo de ozonização;
- Aplicar tempos de contato e dosagens de ozônio maiores no tratamento para avaliar a mineralização completa do corante e a formação de aldeídos, trihalometanos e outros subprodutos que por ventura decorrerem desta ozonização;
- Estudar com maior profundidade a toxicidade em intervalos de tempos durante a ozonização em paralelo com testes para identificação dos subprodutos gerados;
- Estudar a toxicidade com outros organismos testes além da *Daphnia similis*

## REFERÊNCIAS

- ABIQUIM-**Associação Brasileira de Indústria Química. Corantes e pigmentos.** Disponível em: <[http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_aplicacoes.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp)>. Acessado em 03/05/2014
- ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira 2009. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/>>. Acesso em: março 2014
- ABNT, NBR. 12713. **Ecotoxicologia aquática–toxicidade aguda–método de ensaio com Daphnia spp (Cladocera, Crustacea)**, 2004.
- ABRAHAM, T. E.; SENAN, R. C.; SHAFFIQU, T. S.; ROY, J. J.; POULOSE, T. P.; THOMAS, P. P. Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. **Biotechnology progress**, v. 19, n. 4, p. 1372-1376, 2003.
- AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 4, p. 264-273, 2005.
- APHA (1998). **Standard Methods for the examination of water and wastewater.** American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20<sup>th</sup> ed. Washington.
- ARAÑA, J.; ZERBANI, D.; MELIÁN, J. H.; SOUSA, D. G.; DÍAZ, O. G.; RODRÍGUEZ, J. D. Effect of additives in photocatalytic degradation of commercial azo dye Lanaset Sun Yellow 180. **Photochemical e Photobiological Sciences**, v. 12, n. 4, p. 703-708, 2013.
- ARAGÃO, M. A.; ARAÚJO, R. P. A. Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. **Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações. Editora Rima. São Paulo, São Carlos. 478p**, p. 117-147, 2006.
- ARMAROLI, J. G. **Nova abordagem de ozonizadores para tratamento de água e esgoto por descarga corona.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.
- ASSIRATI, D. M. **Desinfecção de efluentes de ETE com ozônio para uso agrícola.** 2005. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual de Campinas–UNICAMP, Campinas, 152p.

AZEVEDO, E. B. **Identificação e toxicidade de intermediários formados na degradação fotocatalítica e na ozonização de fenol em meio salino**. Rio de Janeiro, 2003.

BABLON, G.; BELLAMY, W. D.; BILLEN, G.; BOURBIGOT, M. M.; DANIEL, B.; VENTRESQUE, C. Practical application of ozone: principles and case studies. **Ozone in water treatment: application and engineering**, p. 569, 1991.

BAPTISTA, I. E.; SOARES, C. H. L.; MATIAS, W. G.; LOPES, E. B. Avaliação da toxicidade Aguda de efluentes de uma indústria textil utilizando *Daphnia Magna*, *Poecilia reticulata* e *Vibrio fisheri* como bioindicadores. **Ecotoxicologia, Perspectivas para o século XXI**. Rima, São Paulo, São Carlos. 576p, p. 365-377, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. **Water research**, v. 35, n. 4, p. 1077-1085, 2001.

BENVENUTI, J. **Estudo de caso de avaliação da eficiência do tratamento biológico de lodos ativados**. 2013.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W.; DE SANEAMENTO AMBIENTAL, C. D. T. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. In: **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. Cetesb, 1979.

BRASIL. Lei nº 9433, de 8 de Janeiro de 1997, Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial**, 1997.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 430**: condições e padrões de lançamento de efluentes. Ministra Izabella Teixeira. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2011. 8 p.

BURATINI, S. V.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A. Evaluation of *Daphnia similis* as a test species in ecotoxicological assays. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 73, n. 5, p. 878-882, 2004.

BYBERG, R., COBB, J.; MARTIN, L. D.; THOMPSON, R. W.; CAMESANO, T. A.; ZAHRAA, O.; PONS, M. Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 6, p. 3570-3581, 2013.

CARRIÈRE, J.; JONES, J. P.; BROADBENT, A. D. **Decolorization of textile dye solutions**. 1993.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CAVALCANTI, L. F. N.; LAGO, R. M.; LEÃO, M. M. D.; POS, W. H. Degradação de corantes reativos da indústria têxtil através do processo ozônio/ultravioleta. In: **Saneamento ambiental: desafio para o século 21**. ABES, 2001. p. 1-10.

CHAGAS, E. P.; DURRANT, L. R. Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*, **Enzyme and Microbial Technology**, v.29, p.473-477, 2001.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; BASU, J. K.; DASGUPTA, S. Treatment of a textile effluent: application of a combination method involving adsorption and nanofiltration. **Desalination**, v. 174, n. 1, p. 73-85, 2005.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPULGAS, S. Use of Fenton Reagent to improve organic Chemical Biodegradability. **Water Research**. Vol. 35, n. 4, p. 1047 – 1051, 2001.

CHANG, J. S.; LAWLESS, P. A.; YAMAMOTO, T. Corona discharge processes. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 19, n. 6, p. 1152-1166, 1991.

CHIANG, L. C.; CHANG, J. E.; WEN, T. C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 671-678, 1995.

CHU, W.; MA, C. W. Reaction kinetics of UV-decolourization for dye materials. **Chemosphere**, v. 37, n. 5, p. 961-974, 1998.

CHUNG, K. T.; STEVENS, S. E. Degradation azo dyes by environmental microorganisms and helminths. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 2121-2132, 1993.

COLINDRES, P.; YEE-MADEIRA, H.; REGUERA, E. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes. **Desalination**, México, v. 258, n. 1-3, p.154-158, ago. 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 357**: Classificação dos corpos de água. Ministra Marina Silva. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2005. 23 p.

COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M.; ESPINDOLA, E. L. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

CORAL, L. A. **Avaliação da Pré ozonização no controle de cianobactérias e degradação de microcistinas**. 215 f. Tese de doutorado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

CSÉFALVAY, E.; NÖTHE, T.; MIZSEY, P. Modelling of wastewater ozonation determination of reaction kinetic constants and effect of temperature. **Chemical Engineering**, v. 51, n. 2, p. 13-17, 2007.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresour. Technol.** 97, 1061-1089, 2006.

DA CONCEIÇÃO, V. M., FREIRE, F. B. Descoloração De efluente têxtil sintético em reator uasB seguido De adsorção em Bagaço De cana-De-açúcar. **Revista Tecnológica**, v. 1, n. 22, p. 109-122, 2013.

DAYARAM, P.; DASGUPTA, D. Decolorisation of synthetic dyes and textile wastewater using *Polyporus rubidus*. **J. Environ. Biol.** Vol.29 (6), pp 831 – 836, 2008.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP**. 2005. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz.

DO MEIO AMBIENTE, C. P. Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil**. CPRH, 2001.

DOMINGUES, D. F.; BERTOLETTI, E. Seleção, manutenção e cultivo de organismos aquáticos. **Ecotoxicologia Aquática-princípios e aplicações**. 1ª ed. São Carlos: Editora Rima, p. 153-184, 2006.



EIPPC – EUROPEAN INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL, **Integrated pollution prevention and control. Reference document on best available techniques for the textiles industry**, Joint Research Centre, European Commission, Seville, Spain, 626 p, 2003.

ERDEMOGLU, S.; AKSU, S.K.; SAYILKAN, F.; IZGI, B.; ASILTURK, M.; SAYILKAN, H.; FRIMMEL, F.; GUÇER, S. photocatalytic degradation of congo red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and identification of degradation products by LC-MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n.3, p. 469-476, 2008.

ERSHOV, B. G.; MOROZOV, P. A. Decomposition of ozone in water at pH 4-8. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 81, n. 11, p. 1895-1898, 2008.

FARIA, D. A.; URRICHI, W. M. I.; OTANI, C.; MASSI, M. **Efeitos na turbidez, cor, pH, Fe e Mn da aplicação de ozônio (O<sub>3</sub>) em água de abastecimento**. In: XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande, 2005.

FLOGLER, S. H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3. Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002.

FUH, M. R.; CHIA, K. J. **Determination of sulphonated azo dyes in food by ion-pair liquid chromatography with photodiode array and electrospray mass spectrometry detection**, *Talanta*, v.56, p.663-671, 2002.

GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: **a timber industry waste**. Índia, p. 243 – 250, Março 2004.

GÄHR, F.; HERMANUTS, F.; OPPERMANN, W. "Ozonation- An Important Technique to Comply With New German Laws For Textile Wastewater Treatment", **Water Science e Technology**, v. 30, n. 3, p. 255-263, 1994.

GARRIDO, R. J. A redefinição do papel do Estado e a implicação da nova política de recursos hídricos para os setores de águas e energia elétrica. **Revista Econômica do Nordeste**, 2003.

GIROTTI, S.; FERRI, E. N.; FUMO, M. G.; MAIOLINI, E. Monitoring of environmental pollutants by bioluminescent bacteria. **Analytica Chimica Acta**, v. 608, n. 1, p. 2-29, 2008.

GRABOWSKI, L. R. **Pulsed corona in air for water**, 2006. 127 f. Tese (Doutorado)- Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2006.

GRASSI, E.; SCODELLER, P.; FILIEL, N.; CARBALLO, R.; LEVIN, L. Potential of *Trametes trogii* culture fluids and its purified laccase for the decolorization of different types of recalcitrant dyes without the addition of redox mediators. **International Biodeterioration e Biodegradation**, v. 65, n. 4, p. 635-643, 2011.

GREGORY, P. Classification of dye by chemical structures. In: WARING, D., HALLAS, G. (eds) **The Chemistry and Application of Dyes**: Plenum Press, New York, 1990.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water - A practical guide to understanding ozone and its application**. Weinheim - Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, 2000.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis, **Química Nova**, v. 23 n.1, p.71-78, 2000.

GUTIERREZ, M. F.; PAGGI, J. C.; GAGNETEN, A. M. Microcrustaceans escape behavior as an early bioindicator of copper, chromium and endosulfan toxicity. **Ecotoxicology**, v. 21, n. 2, p. 428-438, 2012.

HART, E. Reciclagem de Água, um Programa Economicamente Viável e Tecnicamente Inovativo. **Química Têxtil**, p.07-10, 1994.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L.; LIN, E. Emerging energy-efficiency and CO<sub>2</sub> emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 6220-6238, 2012.

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 e 2, p. 30-36, 2002.

HEYMANN, E. Textile and Clothing Industry – Innovation and Internationalisation as Success Factors. **Deutsche Bank Research**. 2011.

HOIGNE, J.; BADER, H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**, v. 10, n. 5, p. 377-386, 1976.

HU, M. R.; CHAO, Y. P.; ZHANG, G. Q.; XUE, Z. Q.; QIAN S. Laccase-mediator system in the decolorization of different types of recalcitrant dyes. **Journal of industrial microbiology e biotechnology**, v. 36, n. 1, p. 45-51, 2009.

IRANIFAM, M.; ZAREI, M.; KHATAEE, A.R. Decolorization of C.I. Basic Yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, Tabriz, v. 659, n. 1, p.107-112, 1 ago. 2011.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 82f. Dissertação (Mestrado em engenharia de recursos hídricos e ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639-669, 2003.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—A review. **Journal of environmental management**, v. 128, p. 949-963, 2013.

KOCH, M.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; INSEL, G.; KETTRUP, A. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). **Chemosphere**, v. 46, n. 1, p. 109-113, 2002.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; DRIOLI, E. **Membrane Technology: Membranes for Water Treatment**. 4. ed. Kingdom Of Saudi Arabia: Wiley-vch, 2010. 229 p.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; DRIOLI, E. Membranes in clean technologies. **Membranes**, v. 31, p. 3.1, 2008.

KOSEOGLU-IMER, D. Y. The determination of performances of polysulfone (PS) ultrafiltration membranes fabricated at different evaporation temperatures for the pretreatment of textile wastewater. **Desalination**, v. 316, p. 110-119, 2013.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

KUNZ, A., REGINATTO, V., DURÁN, N. Combined treatment of textile effluent using the sequence Phanerochaete chrysosporium–ozone. **Chemosphere**, v. 44, n. 2, p. 281-287, 2001.

KUSVURAN, E.; GULNAZ, O.; SAMIL, A.; ERBIL, M. Detection of double bond-ozone stoichiometry by an iodimetric method during ozonation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1, p. 410-416, 2010.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in water treatment: Application and engineering**. Michigan: Lewis Publishers, 1991. 298 p.

LAPOLLI, F.; SANTOS, L. F.; HASSEMER, M. E. N.; AISSE, M. M.; PIVELI, R. P. Desinfecção de Efluentes Sanitários por Meio da Ozonização. In: **Desinfecção de Efluentes Sanitários, Remoção de Organismos Patógenos e Substâncias Nocivas. Aplicações para Fins Produtivos como Agricultura, Aquicultura e Hidroponia**. Projeto PROSAB, 5º cap. 438 p. 1ª ed. Rio de Janeiro> ABES, RiMa, 2003.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2000.

LIN, S. H.; LIN, C. M. Treatment of Textile Waste Effluents by Ozonation and Chemical Coagulation. **Water Research**. v.27, n.12, p.1743-1748, 1993.

LÓPEZ, A.; BENDELKACEM, H.; PIC, J.S.; DEBELLEFONTAINE, H. Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 7, p. 649-655, 2007.

MA, M.; TONG, Z.; WANG, Z.; ZHU, W. Acute Toxicity Bioassay Using the Freshwater Luminescent Bacterium *Vibrio-qinghaiensis* sp. Nov. — Q67. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 62, n. 3, p. 247-253, 1999.

MARTINS, G. B. H. **Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina**. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

MARTINS, A. D. O.; CANALLI, V. M.; AZEVEDO, C. M.; PIRES, M. Degradation of pararosaniline (CI Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2, p. 227-234, 2006.

MARTINS, J.; TELES, L. O.; VASCONCELOS, V. Assays with *Daphnia magna* and *Danio rerio* as alert systems in aquatic toxicology. **Environment International**, v. 33, n. 3, p. 414-425, 2007.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environmental science e technology**, v. 28, n. 4, p. 180A-185A, 1994.

MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI E. J.; STANITSKI C. L. **Princípios de Química**. 6. Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1990.

MELO, A. R. **Otimização do Reuso de Água em Lavadores Contínuos da Indústria Têxtil**. 204 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MENDONÇA, E.; PICADO, A.; PAIXÃO, S. M.; SILVA, L.; CUNHA, M. A.; LEITÃO, S.; BRITO, F. Ecotoxicity tests in the environmental analysis of wastewater treatment plants: Case study in Portugal. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 2, p. 665-670, 2009.

MILTNER, R. J.; SHUKAIRY, H. M.; SUMMERS, R. S. Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment. **Journal (American Water Works Association)**, p. 53-62, 1992

MONARCA, S.; FERETTI, D.; COLLIVIGNARELLI, C.; GUZZELA, L.; ZERBINI, I.; BERTANZA, Z.; PEDRAZZANI, R. The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4261-4269, 2000.

MUTHUKUMAR, M.; SELVAKUMAR, N.; VENKATA, R. J. Effect of dye structure on decolouration of anionic dyes by using ozone. In: **Proceedings of the 15th Ozone World Congress of International ozone Association**. 2001. p. 410-421.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1, p. 27-42, 2010.  
NIGAM, P.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. **Process biochemistry**, v. 31, n. 5, p. 435-442, 1996.

OLIVEIRA, A. C. B.; OLIVEIRA, C. R. S.; SOUZA, F. A.; SOUZA, F. P. **Lesportiff Indústria de Tecidos: Projeto Industrial Preliminar**. 171f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Textil) –Universidade Estadual de Maringá, Goioerê, 2009.

OLIVEIRA, D. P. **Corantes como importante classe de contaminantes ambientais- um estudo de caso**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 2005

ORNELAS, A.; AISSE, M. M. **Utilização do ozônio no tratamento de efluentes: investigação experimental da taxa real de produção de ozônio**. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental. Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2004.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. Toxicity assessment of organic pollutants: reliability of bioluminescence inhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared *Vibrio fischeri*. **Toxicology in Vitro**, v. 22, n. 7, p. 1806-1813, 2008.

PARASKEVA, P.; GRAHAM, N. J. D. Treatment of a secondary municipal effluent by ozone, UV and microfiltration: microbial reduction and effect on effluent quality. **Desalination** 186, p. 47–56, 2005.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. IWA publishing, 2004.

PASQUALINI, L. N. **Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 144p. 2010.

PATZA, E. **Aplicação de modelos matemáticos para definição de parâmetros hidráulicos e cinéticos de tanques sépticos**. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

PENG, R. Y.; FAN, H. J. Ozonolytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution. **Dyes and pigments**, v. 67, n. 2, p. 153-159, 2005.

PÉREZ-URQUIZA, M.; BELTRÁN, J. L. Determination of the dissociation constants of sulfonated azo dyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods. **Journal of Chromatography A**, v. 917, n. 1, p. 331-336, 2001.

PEYTON, G. R.; GLAZE, W. H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous zone. **Environmental science e technology**, v. 22, n. 7, p. 761-767, 1988.

PROGRAMA, DE PESQUISAS EM SANEAMENTO BÁSICO. PROSAB. Processo de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. **São Carlos: ABES**, 2001.

QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. 110 f. Tese (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

RAHCHAMANI, J.; MOUSAVI, H. Z.; BEHZAD, M. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification Desalination**, v. 267, p. 256-260, 2010.

RANGABHASHIYAM, S., ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2013.

REGENESIS. **Principles of chemical oxidation technology for the remediation of groundwater and soil**. RegenOx™ design and application manual – Versão 2, 2007.

RICE, R. G.; ROBSON, C. M.; MILLER, G. W.; HILL, A. G. Uses of ozone in drinking water treatment. **Journal (American Water Works Association)**, p. 44-57, 1981.

ROBINSON, T.; MULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

SANIN, L. B. B. A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. **Química Têxtil**, p. 13-34, 1997.

SANTANA, C. M. **Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e Foto-Fenton**. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SANTANA, M. H.; DA SILVA, L. M.; FREITAS, A. C.; BOODTS, J. F.; FERNANDES, K. C.; FARIA, L. A. Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 1, p. 10-17, 2009.

SARASA, J., ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2721-2727, 1998.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater—a review. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 167, n. 3, p. 645-661, 2012.

SARMA, S. S.; NANDINI, S. Review of recent ecotoxicological studies on cladocerans. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v. 41, p. 1417-1430, 2006.

SCHIFTER, E.Z; BASTOS, A.L. **Avaliação do desempenho ambiental em processos de lavanderia de uma indústria têxtil**. XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Florianópolis, SC, 2004.

SCHIAVON, G. 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.

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

SENS, M.; MELO, L. C. D.; LAPLANCHE, A. Efeito da pré-ozonização sobre a geração de lodo em processos físico-químicos de estações de tratamento de efluentes têxteis. **Trabalhos técnicos**, ABES, p. 9, 1997.  
SEVIMLI, M. F.; SARIKAYA, H. Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. **Journal of Chemical technology and Biotechnology**, v. 77, n. 7, p. 842-850, 2002.

SHAO, L.; GAO, M.; ZENG, Z.; SUN, B.; ZOU, H.; CHEN, J. Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: Decolorization and mechanism. **Chemosphere**, v. 89, n. 2, p. 190-197, 2012.

SHARMA, S.; BUDDHDEV, J.; PATEL, M.; RUPARELIA, J. P. Studies on Degradation of Reactive Red 135 Dye in Wastewater using Ozone. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 451-455, 2013.

SILVA, A. C. **Degradação de corantes em meio salino por ozonização**. 2006. 123f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, G. H. R. **Formação de aldeídos e trihalometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário**. 2008. 443 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 310-317, 2006.

SILVA FILHO, H. A.; SANTOS, E. V. M.; ARTHAUD, I. **Ensaio de toxicidade e remoção de corantes têxteis por processo biológico**. In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica João Pessoa-PB–2006.



SOARES, P. A.; SILVA, T. F.; MANENTI, D. R.; SOUZA, S. M.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 932-945, 2014.

SOMENSI, C. A.; BERTOLI, S. L.; JUNIOR, A. W.; SIMIONATTO, E. L. **Ozonização de efluente têxtil em escala piloto: Avaliações iniciais para a redução de cor e DQO**. In: 29ª RENIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Blumenau, 2005.

SOTTORIVA, P.R.S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 77 f. Dissertação de mestrado em Química Analítica da Universidade Federal do Paraná, 2006.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradation of reactive dyes by the metallic iron/hydrogen peroxide system. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.

SPERLING, M. V. **Introdução à Qualidade da Água e ao Tratamento de Esgoto, Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. 3 ed: Belo Horizonte, 2005.

SULAK, M. T.; YATMAZ, C. Removal of textile dyes from aqueous solutions with eco-friendly biosorbent. **Desalination and Water Treatment**. Kocaeli, Turkey, Jan. 2012.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, Nanjing Jiangsu Province, v. 37, n. 7, p.1534-1544, abr. 2003.

SWAMI, C.; SAINI, S.; GUPTA, V. B. A study on green dyeing of cotton with ethanolic extract of *Sesbania aculeate*. **Universal Journal Of Environmental Research And Technology**, Delhi, v. 2, n. 2, p.38-47, abr. 2012.

TABRIZI, M. T. F.; GLASSER, D.; HILDEBRANDT, D. Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 662-668, 2011.

TAKIĆ, L. M.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B.; PEJANOVIĆ, S. M. A study on the kinetics of ozone decomposition in waters of different quality. **Hemijska industrija**, v. 58, n. 3, p. 118-122, 2004.

TATARAZAKO, N.; ODA, S. The water flea *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera) as a test species for screening and evaluation of chemicals with endocrine disrupting effects on crustaceans. **Ecotoxicology**, v. 16, n. 1, p. 197-203, 2007.

TÜRGAY, O.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S.; FORSS, J.; WELANDER, U. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 1, p. 26-33, 2011.

TWARDOKUS, R. G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 136 p. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154-168, 2012.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*, **Chemosphere**, v. 46, pp.339-344, 2002.

WANG, T. N.; LU, L.; LI, G. F.; LI, J.; XU, T. F.; ZHAO, M., Decolorization of the azo dye reactive black 5 using laccase mediator system. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, p. 17186-7191, 2011.

XU, L. J.; SHELDON, B. W.; LARICK, D. K.; CARAWAN, R. E. Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation. **Poultry science**, v. 81, n. 6, p. 785-792, 2002.

YASAR, A.; AHMAD, N.; CHAUDHRY, M. N.; REHMAN, M. S. U.; KHAN, A. A. A. Ozone for color and COD removal of raw and anaerobically biotreated combined industrial wastewater. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 16, n. 2, p. 289, 2007.

ZHANG, T.; WEX, H.; RAWSON, D. M.; THOMPSON, R. S. Rapid ecotoxicological testing using transformed BF-2 cells incorporating a luminescent reporter gene. **Toxicology in vitro**, v. 19, n. 6, p. 797-803, 2005.

ZHAO, W.; SHI, H.; WANG, D. Ozonation of Cationic Red X-GRL in aqueous solution: degradation and mechanism. **Chemosphere**, Hangzhou, v. 57, n. 9, p.1189-1199, dez. 2004.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.

ZOUARI-MECHICHI, H.; MECHICHI, T.; DHOUIB, A.; SAYADI, S.; MARTÍNEZ, A. T.; MARTÍNEZ, M. J. Laccase purification and characterization from *Trametes trogii* isolated in Tunisia: decolorization of textile dyes by the purified enzyme. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 1, p. 141-148, 2006.