UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL ENGENHARIA AMBIENTAL

JÉSSICA LUIZA BUENO TREVIZANI

TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL PELO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO 2012

JÉSSICA LUIZA BUENO TREVIZANI

TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL PELO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental, da Coordenação de Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Campo Mourão.

Orientadora: Prof. Dr. Karina Querne de

Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Gilson Júnior

Schiavon

CAMPO MOURÃO 2012



Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa

Nome da Diretoria Nome da Coordenação Nome do Curso



TERMO DE APROVAÇÃOTRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL PELO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

por

JÉSSICA LUIZA BUENO TREVIZANI

			0000	JIO/ L	012/1	DOL	.140	111CL V	12/111			
Este	Trabalho	de	Conclu	são d	e Cu	ırso	foi	apres	entad	o em		de
	de	e		co	omo r	equi	sito	parcial	para a	a obte	nção do	título de
Bacha	arel em	Eng	enharia	Ambi	ental.	Α	car	ndidata	foi	arguio	da pela	Banca
Exam	inadora d	compo	osta pelo	os prof	esso	res a	abaix	o ass	inados	s. Apó	s delibe	ração, a
Banca	a Examina	adora	conside	rou o t	raball	no a	prov	ado.				
				Karina	Quer a. Dra)			
				FIUI	. Ы	. On	Спа	uora				
			Pr	of. Dr.	Gilso	n Jú	nior	Schiav	on			
				Pro	of. Me	mbr	o titu	ılar				
			Pro	f. Dr. F	ernar Meml				ssig			
						3.0 (itaiai					
			Prof ^a . [r ^a . Flá	via V	ieira	da S	Silva M	edeiro	S		
					Memb	oro t	itulai	٢				

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 o curso... Eu agradeço e peço que me acompanhe no pensamento e no desempenho da minha missão.

A Professora Karina Querne de Carvalho, que mais que orientadora soube ser mestra, que mais que conhecimento soube ser exemplo, que mais que pessoa soube ser humana, tornando-se uma lembrança gratificante. Os meus sinceros agradecimentos por todo conhecimento, carinho e amizade.

Aos Professores Gilson Júnior Schiavon, Fernando Hermes Passig, Cristiane Kreutz e Débora Cristina de Souza por terem me transmitido seus conhecimentos de teoria e prática, fazendo de mim, com carinho e dedicação, uma pessoa melhor, o meu reconhecimento e respeito.

A José Eduardo Munhoz que compartilhou comigo os anos de estudos e tentativas no cotidiano da vida escolar sabendo cultivar uma amizade que o tempo cristalizou, o meu sincero agradecimento.

A Carlos Henrique Vivan, Ana Cláudia Bessani de Oliveira e Aline Watanabe por toda a ajuda prestada, peço a Deus que não se apague o brilho do companheirismo e respeito mútuo conquistados pela nossa convivência.

A minha amiga-irmã Débora de Mello por toda amizade e cumplicidade durante os anos de estudo, receba meu afeto, minha gratidão e minha oração.

O ser humano é o mais complexo, o mais variado e o mais inesperado entre todos os seres do universo conhecido. Relacionar-se é, por tanto, a mais emocionante das aventuras... Obrigada Aldria Diana Belini, Laís Oliveira Candido, Géssica Silva Gasparini e a todos os outros colegas de laboratório que estiveram presentes e colaboraram para realização deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório Kássia Ayumi Segawa do Amaral, Marcelo Nunes de Jesús e aos demais servidores, agradeço pela prestabilidade e eficiência que tornaram mais agradável minha permanência nesta instituição.

A todos os meus amigos e família que direta ou indiretamente estiveram me apoiando com palavras e até mesmo gestos de carinho.

A Coordenação de Ambiental e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Campo Mourão pelo espaço cedido para realização desta pesquisa e por todo conhecimento transmitido.

"Nunca considere seu estudo como uma obrigação, mas sim como uma oportunidade invejável de aprender sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito, para seu prazer pessoal e para o proveito da comunidade à qual pertencerá o seu trabalho futuro" Albert Einstein (1879-1955)

RESUMO

TREVIZANI, J. L. B. **Tratamento de Efluente têxtil pelo processo de ozonização.** 2012. 61. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2012.

O principal objetivo do presente trabalho de conclusão de curso é avaliar a eficiência da remoção de cor dos efluentes gerados em uma indústria têxtil do município de Goioerê, estado do Paraná, pelo processo de ozonização. Para auxiliar no desenvolvimento deste objetivo foram realizados 4 perfis de amostragem temporal por meio de análise de parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, Turbidez, condutividade, cor verdadeira, alcalinidade a bicarbonato, ácidos voláteis, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos. Foram coletados efluentes na entrada da estação de tratamento da indústria (Afluente) e na saída (Efluente) e ambos tiveram exposição ao ozônio por 5 e 2 horas respectivamente. O ozonizador utilizado para o tratamento possuía geração de 1085,25 mg O₃/h e vazão de ar de 8L/min.

A remoção de cor é um dos principais problemas para estação de tratamento de efluente têxtil, desta forma é possível considerar o processo de ozonização uma forma eficiente para está área.

A eficiência de remoção de cor tanto para o efluente de entrada quanto para o efluente de saída da indústria foi significativa nos 4 perfis com média de 85% e 90% respectivamente. A média de remoção foi de 88% similar a 90% citado na literatura.

Palavras-chave: Cor. DQO. Ozônio. Indústria Têxtil. Cinética da oxidação.

ABSTRACT

TREVIZANI, J. L B.**Treatment of textile effluent by ozonation process:** 2012. 61f. Work of Completion (Baccalaureateou in Environmental Engineering) - Federal Technology University - Parana. Campo Mourão, 2012.

The main objective of this work is to evaluate the efficiency of color removal of wastewater generated in a textile industry in Goioerê, a city in Parana State, Brazil, through the ozonation process. To assist in the development of this objective 4 temporal sampling profiles were carried out to determine physical-chemical parameters such as temperature, pH, turbidity, conductivity, true color, bicarbonate alkalinity, volatile acids, chemical oxygen demand (COD), total solids, suspended solids and dissolved solids. The samples were collected near to the effluent treatment plant of the industry and outlet and both were exposed to ozone for 5 and 2 hours, respectively. The ozone generator used for treatment generated 1085.25 mgO₃/h and air flow of 8 L/min. The average removal of color was 88% similar to 90% mentioned in the literature. The color removal is a major problem for treatment plant effluent textile so it is possible to consider the ozonation process efficient for this area. The color removal efficiency for both the influent and effluent was significant with an average of 85% and 90% respectively.

Keywords: COD, Color. Ozone. Textile Industry. Kinetics of oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma das etapas de produção de uma indústria e tinturaria têxtil19
Figura 2 - Esquema do processo corona para geração de Ozônio23
Figura 3 - Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da indústria de tinturaria com pontos de coleta do efluente29
Figura 4 - Gerador de ozônio utilizado no tratamento do efluente têxtil31
Figura 5 - Aparato utilizado no tratamento do efluente têxtil33
Figura 6 - Geração de ozônio para diferentes vazões de ar pré-determinadas46
Figura 7 - Resultados dos perfis de amostragem temporal de 5 h do efluente bruto (entrada da indústria): a) temperatura, b) pH, c) turbidez, d) condutividade, e) cor e f) DQO
Figura 8 - Resultados dos perfis de amostragem temporal de 5 h do efluente tratado (saída da indústria): a) temperatura, b) pH, c) turbidez, d) condutividade, e) cor verdadeira e f) DQO

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de água por setor de atividade têxtil	.17
Tabela 2 – Processos físico-químicos de tratamento e suas respectivas vantagens desvantagens na remoção de corantes de efluentes têxteis	
Tabela 3 - Potencial de oxidação dos principais oxidantes	.24
Tabela 4 - Vantagens e Desvantagens do processo de ozonização	.24
Tabela 5 - Vantagens e Desvantagens do processo de ozonização	.25
Tabela 6 - Eficiências de remoção dos parâmetros turbidez, cor e DQO pelo processo de ozonização	.27
Tabela 7 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utiliza	ada .34
Tabela 8 - Valores da caracterização físico-química do afluente têxtil coletado na entrada da ETE	.40
Tabela 9 - Valores da caracterização físico-química do efluente têxtil coletado na saída da ETE	.44
Tabela 10 - Resultados da produção de ozônio obtidos a partir do método iodométrico (APHA, 1998)	.46
Tabela 11 - Valores da constante cinética de 1ª ordem, equação de ajuste e R2 pa o Afluente e Efluente da indústria nos perfis para a cor verdadeira	
Tabela 12 - Valores da constante cinética de 1ª ordem, equação de ajuste e R2 pa o Afluente e Efluente da indústria nos perfis para a DQO	
Tabela 13 - Valores da constante cinética de 2ª, equação de ajuste e R² para o Afluente e Efluente da indústria nos perfis para a cor verdadeira	.48
Tabela 14 - Maiores velocidades de remoção de cor verdadeira e seus respectivos intervalos de tempo para o afluente nos perfis de amostragem temporal	
Tabela 15 - Maiores velocidades de remoção e seus respectivos intervalos de tem para o efluente nos perfis de amostragem temporal	•
Tabela 16 - Valores da constante cinética, equação de ajuste e R ² para o afluente efluente da indústria nos perfis para DQO	
Tabela 17 - Maiores velocidades de remoção de DQO e seus respectivos intervalo de tempo para o afluente nos perfis de amostragem temporal	
Tabela 18 - Maiores velocidades de remoção de DQO e seus respectivos intervalo de tempo para o efluente nos perfis de amostragem temporal	

LISTA DE SIGLA, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

```
CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de Cálcio;
CI - Cloro
Cl<sub>2</sub> - Dióxido de Cloro
DQO – Demanda Química de Oxigênio; [M].[L]<sup>-3</sup>
ETE – Estação de Tratamento de Esgoto;
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio
O<sub>2</sub> - Oxigênio
O<sub>3</sub> – Ozônio
OH - Radical Hidroxila
r – taxa de reação (mg.L<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>);
k – constante da reação (h<sup>-1</sup>);
C – concentração do reagente (mg.L<sup>-3</sup>);
n – ordem da reação.
K_2 = Constante de velocidade de segunda ordem (h<sup>-1</sup>);
C<sub>A</sub> = Concentração da cor final (UPC);
C<sub>A0</sub> = Concentração de cor inicial (UPC);
t = Tempo final (min);
t_0= Tempo inicial (min).
TDH - Tempo de detenção hidráulica
ST – Sólidos Totais; [M].[L]<sup>-3</sup>
STD - Sólidos Totais Dissolvidos
SST – Sólidos Suspensos Totais; [M].[L]-3
t – Tempo;
UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Máx- Valor máximo
Mín – Valor mínimo
x – Média;
DP- Desvio padrão;
MOS – Metal-Óxido-Semicondutor
FET - Field Effect Transistor
P = Produção de Ozônio (mg/h)
```

 N_{tio} = normalidade do tiossulfato (N)

T = tempo de contato (min)

 V_{tio} = Volume do tiossulfato (mL)

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

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

UNT – Unidade Nefelométrica de turbidez

APHA - American Public Health Association

UPC= Unidade de Platina Cobalto

mg Pt/L = Miligramas de platina cobalto por litro

R² = coeficiente de correlação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	.13
2 OBJETIVOS	.15
2 1 OBJETIVO GERAL	.15
2 2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	.15
3 REVISÃO BIBLIOGÁFICA	.16
3 1 ÁGUA NA INDÚSTRIA TÊXTIL	.16
3 2 INDÚSTRIA DE TINGIMENTO TÊXTIL	.18
3 3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	.21
3 4 PROCESSO DE OZONIZAÇÃO	.23
3 5 CONSTANTE CINÉTICA	.27
4 MATERIAL E MÉTODOS	.29
4.1 SUBSTRATO	.29
4 2 GERADOR DE OZÔNIO	.31
4 3 MONITORAMENTO DO SISTEMA	.34
4 4 AJUSTE CINÉTICO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	.36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	.37
5 1 MONITORAMENTO DO AFLUENTE INDUSTRIAL DURANTE A OZONIZAÇA	
5 2 MONITORAMENTO DO EFLUENTE INDUSTRIAL DURANTE A OZONIZAÇA	ÃO
5 3 GERAÇÃO DE OZÔNIO	.46
5 4 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA	
6 CONCLUSÃO	
REFÊNCIAS	
APÊNDICE	.62

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas ambientais decorrentes de atividades industriais é a poluição e/ou contaminação de corpos hídricos por despejos de efluentes sem prévio tratamento.

Os principais setores consumidores de água são agrícola e industrial, sendo o setor têxtil um dos que apresentam elevada relação de volume de água consumido por volume de material têxtil processado. O consumo de água em uma tinturaria pode variar de acordo com o sistema operacional utilizado, com o tipo de corante e com o tipo de tecido que esta sendo tingido.

Para Hart (1994) a relação de água consumida no tingimento de fios acrílicos e nylon varia de 80 a 170 L/kg e para malha de algodão de 80 a 160 L/kg. Garg (2004) afirma que uma indústria de tingimento têxtil utiliza cerca de 1000 L de água para cada 100 kg de roupa processada.

Em tinturarias que processam malha de algodão, a relação entre a quantidade de água utilizada no processo pela massa de tecido processada pode alcançar 136 L/kg e para indústrias de malha sintética esta relação pode chegar a 229 L/kg (EIPPC, 2003).

Essa variação do consumo de água varia de indústria para indústria, de acordo com as maquinas, corantes, tecidos, ou seja de acordo com a tecnologia usada em cada tinturaria.

Um dos principais problemas encontrados no tratamento de efluentes têxteis é a remoção da cor da água, pois esta além de causar impacto estético, impede a entrada de luz o que retarda a atividade fotossintética e interfere no crescimento da biota aquática, pois os corantes podem ser tóxicos para os organismos aquáticos e trazer risco a saúde humana (GARG et al, 2004; SULAK & YATMAZ, 2011).

De acordo com Sperling (2005), o tratamento das águas residuárias deve adequar-se à qualidade desejada, ou seja, ao padrão de qualidade associado aos conceitos de nível e eficiência do tratamento. Uma forma de minimizar o uso discriminado é realizar a cobrança pelo uso da água, a aplicação de as legislações e a fiscalização do cumprimento dos limites estabelecidos contribuem na busca de tecnologias de tratamento cada vez mais desenvolvidas visando menor consumo de água e técnicas de reuso.

No entanto para atingir padrões preconizados na Resolução no 357/05 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/21 (BRASIL, 2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é de suma importância conhecer a qualidade e a quantidade dos efluentes que serão tratados.

A maior parte da água utilizada em indústrias têxteis, principalmente em lavanderias e tinturarias, não deve possuir cor, o que dificulta seu reuso no processo, pois mesmo com aplicação de processos físico-químicos e biológicos, as águas residuárias a serem despejadas nos corpos hídricos podem apresentar cor significativa.

O ozônio é um oxidante que tem se mostrado mais efetivo do que o cloro, principalmente na remoção de corantes e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) tendo como principal vantagem a não geração de lodo.

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%.

Dentro deste contexto o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência no tratamento de um efluente têxtil pelo processo de ozonização.

2 OBJETIVOS

2 1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho de conclusão de curso teve como objetivo geral avaliar a eficiência no tratamento de um efluente têxtil pelo processo de ozonização.

2 2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

- Caracterizar o efluente bruto e tratado na indústria têxtil por meio de determinação dos parâmetros físico-químicos: temperatura, pH, turbidez, condutividade elétrica, cor verdadeira, alcalinidade a bicarbonato, concentração de ácidos voláteis, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS) e sólidos dissolvidos (SS);
- Realizar perfis de amostragem temporal por meio de determinação dos mesmos parâmetros físico-químicos;
- Determinar a geração de ozônio pelo aparato experimental nos perfis de amostragem temporal;
- Determinar as constantes cinéticas de remoção da cor verdadeira e
 DQO.

3 REVISÃO BIBLIOGÁFICA

3 1 ÁGUA NA INDÚSTRIA TÊXTIL

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 (SANTANA, 2010).

Segundo os mesmos autores, o Brasil é o sexto maior produtor têxtil do mundo e consome anualmente mais de 1.400.000 ton de diversas matérias-primas, tais como, pluma de algodão, lã, fio de seda, poliéster, dentre outras.

De acordo com Sanin (1997), o setor industrial têxtil é responsável por cerca de 15% da água consumida pelas indústrias.

Para minimizar o consumo deste recurso e aumentar a responsabilidade de tratamento de efluentes, a Lei Federal nº 9.433 (BRASIL, 1997) de 8 de janeiro de 1997 que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídrico e a Resolução nº 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005) tem sido implantadas a fim de proteger a qualidade das águas.

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

Além disso, a cobrança pelo uso dos recursos hídricos é um dos instrumentos da Política Nacional dos Recursos Hídricos para o setor, previsto na Legislação Federal e nas leis estaduais. Esse instrumento junta-se aos demais com o objetivo de induzir o usuário da água a postura de racionalidade quando da tomada de suas decisões de consumo em relação a este recurso natural. (GARRIDO, 2003).

Segundo Silva (2006), o consumo de água em uma indústria têxtil pode variar de acordo como o porte, com as máquinas utilizadas e modalidades do ciclo de trabalho. Este consumo depende principalmente da natureza das fibras, sendo a linha uma das fibras que exige maior consumo de água em processos têxteis.

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 lavação (Tabela1). 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 1 são apresentados dados do consumo de água por massa de tecido produzida em cada setor de atividade.

Tabela 1 - 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 nylon	130	80-170
Fios acrílicos, nylon 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).

Para Corrêa Jr. e Furlan (2003), a problemática está em reduzir o consumo de água sem afetar a otimização do processo, isto é, buscar redução da captação sem afetar a rentabilidade do negócio.

Segundo Twardokus (2004), a racionalização do uso da água na indústria têxtil é possível com modernização dos equipamentos e tecnologia nos processos e produtos tanto nos processos de tingimento quanto no tratamento dos efluentes gerados.

3 2 INDÚSTRIA DE TINGIMENTO TÊXTIL

Na indústria de tingimento têxtil as etapas que compõem a indústria de tingimento têxtil são:

- revisão e formação de lotes nas quais ocorre revisão dos tecidos de para verificar se há algum defeito na malha;
- purga que é um processo com finalidade de limpar o tecido retirando óleos, graxas, poeiras, dentre outras impurezas, permitindo tingimento uniforme principalmente em cores escuras;
 - tingimento tem por objetivo colorir o tecido de maneira permanente;
- hidroextração, processo no qual ocorre extração do excesso de água dos tecidos:
- termofixação que ocorre na rama proporcionando estabilidade dimensional do tecido, ocorre após a purga e antes do tingimento;
- revisão e expedição realizadas para detectar prováveis defeitos no tecido e formar rolos com metragens adequadas para expedição;
- plano e controle da produção (PCP) realizado pela coordenação dos departamentos com vistas ao atendimento das solicitações de vendas e controle e 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) afirmou que o processo de tingimento tem três etapas que são consideradas importantes: montagem, a fixação e o tratamento final.

Na Figura 1 pode ser observado um fluxograma com as etapas de uma indústria e tinturaria têxtil.

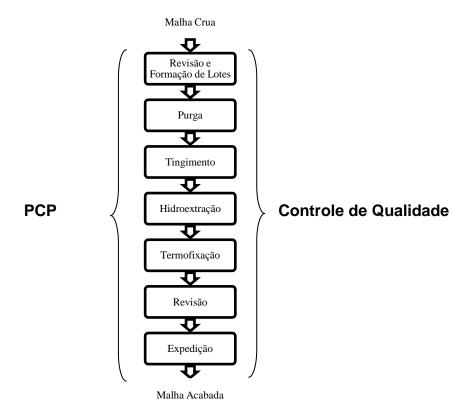


Figura 1 - Fluxograma das etapas de produção de uma indústria e tinturaria têxtil Fonte: Oliveira, 2009.

Os efluentes têxteis 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 (SILVA, 2006).

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).

O conteúdo de poluentes no efluente depende da natureza e da quantidade de impurezas presentes nas fibras e da intensidade do processo. Concentrações elevadas de sólidos suspensos totais (SST) e de matéria orgânica são comuns em efluentes de polimento de fibras naturais, devido à remoção de impurezas, tais como, cera, sabão, detergente, solvente e praguicidas (SILVA, 2006).

Dentre os principais poluentes contidos em um efluente têxtil os corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Preferencialmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem e apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato (KAMMRADT, 2004).

Para indústria de tinturaria cerca de 70% do mercado mundial é representado pelos corantes sintéticos do tipo azo, que são usados no processo de tingimento de fibra têxtil e possuem características de serem persistentes no ambiente no qual são lançados (YANG, 2008).

Guaratini (2000) afirmou que a fixação do corante é feita através de reações químicas e envolve etapas de lavagens em banhos para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra. Segundo Martins (1997), cerca de 90% dos produtos químicos utilizados no processamento têxtil são removidos do produto. As maiores perdas estão relacionadas aos banhos não completamente esgotados e aos corantes não fixados às fibras.

Os despejos do tingimento são variados de acordo com os diferentes tipos de corantes e maneira pela qual são aplicados (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

O processo de tingimento é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes e outras substâncias orgânicas utilizadas como coadjuvantes, sulfetos, ácidos ou alcalinizantes e solventes, além da cor propriamente dita. A presença e a quantidade destes poluentes dependerão do tipo de corante utilizado (SOTTORIVA, 2002).

Do ponto de vista ambiental, a remoção do corante no processo de lavagem é um dos principais problemas do setor têxtil, pois cerca de 15% da produção mundial de corantes é descartada para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação (SILVA, 2006).

Diversos estudos afirmam que os corantes sintéticos podem oferecer riscos toxicológicos ou carcinogênicos à saúde humana (CHAGAS et al., 2001; FUH et al., 2002; OBÓN et al., 2005).

Silva (2006) afirmou que o contato com corantes que não foram totalmente incorporados às fibras pode causar problemas de saúde como dermatites. A respiração do corante pode causar alergia e desenvolver enfermidades como asma e renite alérgica.

3 3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Nos processos têxteis são utilizados diversos produtos químicos e corantes que são solúveis em água e, portanto, pouco absorvidos sendo eliminados do processo em fase aquosa. Mesmo pequenas concentrações de corantes se tornam perceptíveis e causam impactos negativos sobre os corpos hídricos. Há, portanto, a necessidade de tratamento dos efluentes gerados nos processos têxteis.

Os principais processos de tratamento utilizados atualmente são físicoquímicos, tais como coagulação, floculação e decantação, adsorção em carvão ativado e os processos biológicos, dos quais os lodos ativados são os mais aplicados (KUNZ, 2002).

Nestes processos, o corante ou pigmento é normalmente separado da fase líquida e permanecem no lodo físico-químico ou no lodo biológico, ou adsorvidos no carvão. Este fato exige cuidado e tratamento na disposição final desses resíduos, sendo uma das desvantagens desses processos de tratamento (KAMMRADT, 2004).

Segundo o mesmo autor, os processos de tratamento de efluentes baseados em coagulação-floculação-decantação apresentam eficiência na remoção de material particulado e em suspensão coloidal, porém apresentam remoção pouco significativa para cor, não atingindo níveis aceitáveis para lançamento.

Os sistemas biológicos são mais utilizados em indústrias têxteis, em função do custo mais acessível e da facilidade de implantação quando comparados aos processos físico-químicos. A principal desvantagem de sistemas biológicos é o acúmulo de lodo uma vez que seu reaproveitamento é inviável pela presença de metais pesados, sulfetos e corantes adsorvidos durante o tratamento (SOTTORIVA, 2002).

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

O ozônio foi utilizado pela primeira vez no início da década de 1970, e é um bom agente oxidante devido a sua grande instabilidade (potencial de redução 2,07), comparado com o cloro (CI, 1,36) e com a água oxigenada (H₂O₂, 1,78). A oxidação

por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos (KAMMRADT, 2004).

Com o aumento da complexidade e dificuldade no tratamento de efluentes têxteis cresce à busca constante por novas tecnologias ou processos combinados para tratamento destes rejeitos.

Para tratamento de efluentes contendo corantes, a ozonização mostra-se um método adequado para eliminação dessas substâncias resistentes à degradação nos sistemas convencionais de tratamento (SILVA, 2006).

Na Tabela 2 podem ser observados diferentes processos de tratamento para efluentes têxteis, com suas principais vantagens e desvantagens.

Tabela 2 – 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	Geração de lodo					
	solúveis e insolúveis						
Ozonização	Aplicado em fase gasosa: sem	Tempo de meia-vida curto (20					
	alteração de volume	min)					
Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de sub-produtos					
Destruição eletroquímica	Compostos gerados não são	Elevado custo de energia					
	Perigosos						
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade	Elevado custo					
	de corantes						
Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado					
Troca iônica	Regenerável: não há perda de	Não efetiva para todos os					
	adsorvente	corantes					
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Produção significativa de lodo					

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

3 4 PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

O ozônio é um gás de alto poder oxidante, cuja 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).

Nos geradores de ozônio para produção comercial, esse gás é produzido principalmente por efeito corona e radiação ultravioleta (UV). Esta, no entanto não atende às necessidades requeridas em uma indústria, sendo a descarga do tipo corona mais utilizada comercialmente (SILVA, 2008).

O processo corona consiste em uma descarga elétrica em um tubo de inox chamado de reator de ozônio, através do qual aplica-se uma descarga elétrica de alta tensão juntamente com um fluxo de ar (SCHIAVON, 2012). O campo elétrico gerado fornece energia suficiente aos elétrons para que estes rompam as duplas ligações da molécula de O₂, gerando dois átomos de oxigênio que reagem com outra molécula de O₂ para formar O₃, gerando assim o gás ozônio. Este gás possui alto poder oxidante e apresenta melhor eficiência se for produzido a partir de oxigênio (SILVA, 2008).

O processo corona pelo qual o ozônio é gerado pode ser observado na Figura 2.

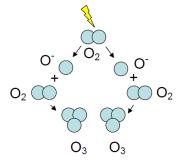


Figura 2 - Esquema do processo corona para geração de Ozônio Fonte: adaptado de Silva (2008)

A molécula ozônio (O_3) é um gás com ponto de ebulição a 1 atm , 111,9 °C, temperatura crítica (T_c) de -12 °C, é parcialmente solúvel em água, com solubilidade

de cerca de 30 vezes a do oxigênio para temperatura entre 0 °C e 30 °C. O ozônio é cerca de 12 vezes menos solúvel que o cloro.

Armaroli (2007) ressaltou que o ozônio pode variar de incolor a azulado e tem odor característico, e de acordo com a Tabela 4 tem potencial de oxidação menor que o oxidante do radical hidroxila.

Tabela 3 - Potencial de oxidação dos principais oxidantes

Oxidante	Potencial de Oxidação	
Radical Hidroxila (OH ⁻)	2,80	
Ozônio (O ₃)	2,07	
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78	
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,5	
Cloro (CI)	1,36	

Fonte: Adaptado de Grabowki (2006).

Segundo Rice (1981) o ozônio é usado no tratamento de água potável para:

- Desinfeção 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 3 podem ser observadas vantagens e desvantagens do processo de ozonização.

Tabela 4 - Vantagens e Desvantagens do processo de ozonização

	(continua)
Vantagens	Desvantagens
O ozônio é mais eficiente que o cloro, cloraminas e dióxido de cloro para inativação de vírus, <i>Cryptosporidium</i> e <i>Giardia</i> Oxida ferro e manganês	Baixas dosagens de ozônio podem não ser efetivas na inativação de alguns vírus, esporos e cistos Não mantem residual para agua de
Controla cor, sabor e odor O único residual é o oxigênio dissolvido sobre decomposição	abastecimento Deficiência dos métodos de injeção de ozônio A geração de ozônio requer muita energia devendo ser gerado no local de uso

Tabela 5 - Vantagens e Desvantagens do processo de ozonização

(conclusão)

Vantagens

Depois da ozonização não existe reaparecimento dos micro-organismos, exceto para aqueles protegidos por partículas presentes na água residuária Por ser gerado no local, existem poucos problemas associados à segurança do transporte e manuseio

Eleva a concentração de oxigênio dissolvido no efluente, podendo assim eliminar a necessidade de reaeração e também a necessidade de se elevar a concentração de oxigênio dissolvido no corpo receptor Tratamento de água com ozônio não conduz a uma elevação dos sólidos totais dissolvidos Pequenos tempos de tratamento (aproximadamente 10 minutos para ozônio comparado com 30 a 45 do cloro)

Desvantagens

O ozônio é altamente corrosivo e reativo, portanto requer materiais resistentes à corrosão, tais como: aço inoxidável

O ozônio é extremamente irritante e possivelmente toxico, portando o gás não é utilizado deve ser destruído para prevenir a exposição dos trabalhadores. Necessita-se de dispositivo para exaustão do ozônio do reator para prevenir toxicidade

Tecnologia mais complexa de desinfecção quando comparada ao cloro e a radiação ultravioleta, requerendo complicados equipamentos e eficientes sistemas de contato

Decai rapidamente em altos valores de pH e temperaturas

Subprodutos orgânicos halogenados são formados particularmente na presença de bromo e matéria orgânica

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

Somensi (2006), tratou três amostras de efluentes com diferentes concentrações de matéria orgânica (em termos de DQO) em tempos diferentes pelo processo de ozonização. 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 remoção média de DQO de aproximadamente 24,8% no efluente em estudo.

Em um primeiro momento, a ozonização é empregada principalmente para quebrar as moléculas de corantes, de forma que um pré-tratamento com ozônio é um método promissor de oxidação dos corantes transformando- os em degradáveis (LIAKOU et al., 1997).

Mesmo sabendo que a oxidação por ozônio é 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 e LIAKOU et al., 1997).

A ozonização possui a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como na oxidação com cloro. O ozônio é considerado um forte oxidante e a sua

utilização com irradiação UV ou com peróxido de hidrogênio permite a geração de radicais hidroxila, aumentando o potencial de oxidação. O ozônio pode reagir com compostos orgânicos direta ou indiretamente através de radicais hidroxila (OH⁻) gerados durante sua decomposição. Deve-se ressaltar que essas reações são fortemente dependentes do pH da solução ou efluente (SILVA, 2006).

Uma desvantagem da ozonização é seu tempo de meia vida curto, tipicamente de 20 min. Este tempo pode ser reduzido ainda mais se a estabilidade for afetada pela presença de sais, pH e temperatura (KMMRADT, 2004).

Sens (2000) 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 g/h de gás a concentração de 15 gO₃/m³ a partir de oxigênio. O autor 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 ozonização foi realizada em uma coluna de borbulhamento com um gerador de ozônio da marca Trailigaz Labo, modelo LOX-SP, alimentado com oxigênio puro. 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.

Somensi (2011) tratou um efluente têxtil com um gerador de ozônio marca OZ 20-ECONOTO (ProMinent Brasil Ltda), com capacidade de produzir 20 g.h⁻¹ de ozônio. O autor verificou eficiência de remoção de cor e DQO de 41% e 19% para pH de 3,0 e de 68% e de 26% para pH de 9,1.

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.

A autora obteve 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.

Na Tabela 5 são dispostos valores dos parâmetros físico-químicos obtidos em tratamentos pelo processo de ozonização por diversos autores.

Tabela 6 - Eficiências de remoção dos parâmetros turbidez, cor e DQO pelo processo de ozonização

Ozonização								
Efluente	Eficiêno	cia de rer	Referências					
	Turbidez (%)	Cor (%)	DQO (%)					
Sintético	57	92	-	Sens et al. (2000)				
Têxtil	96	98	-	Hassemer e Sens (2002)				
Têxtil	-	91	36	Selcuk et al. (2006)				
Têxtil	-	99	-	Santana (2010)				
Têxtil	-	68	26	Somensi (2011)				

3 5 CONSTANTE CINÉTICA

Constante cinética está associada ao movimento, 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. Entre esses fatores destacam-se a concentração, a temperatura, a pressão e as naturezas do solvente e do substrato (LEVENSPIEL, 2000 e FOGLER, 2002).

Um dos principais objetivos da cinética química é a obtenção de uma expressão matemática que traduza o comportamento do sistema. As expressões geralmente devem ser simples e, se possível, susceptíveis de representação gráfica de modo que possam ser facilmente (LEVENSPIEL, 2000).

Numa 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 pode-se determinar as velocidades específicas (LEVENSPIEL, 2000 e FOGLER, 2002)

A taxa ou velocidade de reação é o termo utilizado para descrever o desaparecimento ou a formação de novos compostos. A relação entre a taxa de reação, concentração do reagente ordem da reação é dada pela Equação 1 (SPERLING, 2005).

$$r = k.(C)^n$$
 Equação 1

Em que:

r – taxa de reação (mg.L⁻³.h⁻¹);

k – constante da reação (h⁻¹);

C – concentração do reagente (mg.L⁻³);

n – ordem da reação.

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).

O modelo de segunda ordem pode ser expresso pela Equação 2 (LEVENSPIEL, 2000).

$$\frac{1}{C_{\Delta}} - \frac{1}{C_{\Delta 0}} = K_2 (t-t_0)$$
 Equação 2

Em que:

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

C_A = Concentração da cor final (UPC);

C_{A0} = Concentração de cor inicial (UPC);

t = Tempo final (min);

 t_0 = Tempo inicial (min).

Segundo Patza (2006), pequenas alterações na concentração da substância podem afetar consideravelmente a taxa de reação em reações de segunda ordem.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso, realizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Campo Mourão.

O trabalho correspondeu a operação de um gerador de ozônio aplicado no tratamento de efluente têxtil para remover cor e observar o comportamento de outros parâmetros físico-químicos já citados anteriormente.

4.1 SUBSTRATO

O efluente têxtil foi coletado de uma indústria de tinturaria localizada no município de Goioerê, Paraná. Nesta indústria, há uma estação de tratamento de efluentes (ETE), composta por um tratamento preliminar que se resume em: gradeamento, seguido de sistema de lodos ativados com aeração prolongada e este de um processo físico-químico o qual envolve a adição de produtos químicos que ajudam no processo de coagulação. Na Figura 5 pode ser observado um fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes da indústria com a indicação dos pontos de coleta do efluente têxtil.

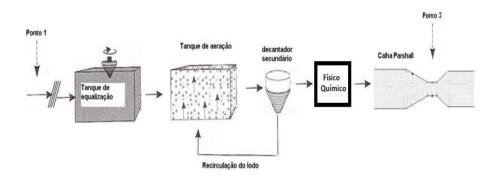


Figura 3 - Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da indústria de tinturaria com pontos de coleta do efluente

Após a adição dos produtos químicos ocorria formação de flocos, facilitando a sedimentação dos mesmos na próxima etapa que ocorre no decantador secundário.

No decantador secundário há sedimentação dos flocos formados e o efluente já clarificado é despejado em um corpo hídrico receptor.

O tempo de detenção hidráulica (TDH) da estação de tratamento de efluentes é de 12 h.

O processo de lodos ativados convencional é composto de um tanque de aeração onde ocorre o tratamento biológico e um decantador.

O tratamento físico-químico consiste em um tanque de equalização para correção do pH, seguido de um tanque de aeração (tratamento biológico), tanque de floculação para dosagem de produtos químicos, decantador secundário para sedimentação dos flocos e calha Parshall para medição da vazão.

Os principais produtos químicos utilizados na indústria durante o tratamento são ácido sulfúrico e cal para correção do pH, tanino e um polímero aniônico manfloc 700 TA (SCN25) são utilizados como auxiliares na etapa da floculação.

Todo o efluente industrial é encaminhado para gradeamento para retenção de materiais grosseiros, tais como copos plásticos, pedras, restos de tecidos. Posteriormente, os efluentes são despejados em um tanque de recuperação ou correção de pH, que possui apenas um aerador superficial.

Após a correção do pH, os efluentes são direcionados para o tanque de aeração, no qual ocorre a ação dos microorganismos na degradação dos principais contaminantes presentes nos corantes.

Na indústria são tingidos em média 500 ton de tecido por mês, sendo utilizada a proporção de 1 g de corante para 6 mL de água.

A vazão média de geração de efluentes da indústria é de 50 m³/h podendo chegar a 100 m³/h em dias de maior produção.

As coletas do efluente têxtil foram realizadas a jusante do tanque de equalização e na calha Parshall da Estação de Tratamento, sendo que em cada ponto foram coletados 10 L de efluente.

4 2 GERADOR DE OZÔNIO

O gerador de ozônio foi desenvolvido no uso de doutorado do Prof. Dr. Gilson Schiavon e foi gentilmente cedido para que este trabalho de conclusão de curso pudesse ser realizado.

O desenvolvimento do gerador de ozônio (Figura 4) foi feito com base na utilização de duas topologias de conversores CC/CC, um conversor *buck* e um conversor *flyback* estudados em eletrônica de potência. Esse são conversores CC/CC chaveados em alta frequência que utilizam semicondutores rápidos do tipo MOSFET (MOS – Metal-Óxido-Semicondutor) (*FET – Field Effect Transistor*) de modo intensificação ou enriquecimento, que tem a capacidade de gerar facilmente altos níveis de tensão elétrica, dependendo da topologia aplicada (SCHIAVON, 2012).

Para controle destes conversores foi adotada modulação por largura de pulso (PWM) em malha fechada com controle proporcional + integral (PI), sinal que pode ser gerado por circuitos integrados convencionais ou digitalmente por dispositivos programáveis como microcontroladores, dsp´s e dsc´s, objetivando tensões e correntes de saída constantes (SCHIAVON, 2012).

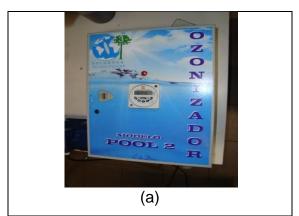


Figura 4 - Gerador de ozônio utilizado no tratamento do efluente têxtil

Como já foi citado anteriormente, a geração de ozônio ocorria através do processo corona, o qual 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 uma alta tensão juntamente com o fluxo de ar e outro com tensão de 0 volts. Essa diferença faz com que os elétrons se desloquem da tensão maior para menor e nesse deslocamento se rompem as ligações duplas do O_2 gerando dois átomos de oxigênio (O). Esses átomos se juntam com outras moléculas de O_2 formando assim a molécula de ozônio (O₃)

O gerador foi projetado com algumas sinalizações, proteções e acessórios, tais como:

- Sensor de temperatura com duas ações, sendo a primeira em um determinado nível com acionamento de um sistema de refrigeração ventilado (50°C) e a segunda em um nível maior (60°C), fazendo acionamento de um alarme juntamente com o bloqueio total de funcionamento do gerador, protegendo assim os componentes do gerador de sobreaquecimento;
- Monitoramento do nível de tensão da rede elétrica, sinalizando rede CA anormal (baixa ou alta);
- Limitador de corrente *inrush* para limitação da corrente de partida do equipamento, uma vez que este possui retificador e filtro de entrada;
- Sistema de partida suave (soft-start), ou seja, os sinais PWM dos conversores crescem gradativamente até atingirem os valores máximos programados no DSC, evitando assim, picos de corrente e tensão na partida do equipamento;
- Botão de emergência para desligamento total do sistema em caso de anormalidade:
 - *Timer* digital para programação de funcionamento automático;
 - Controlador de carga para o banco de baterias;

O aparato completo utilizado no tratamento do efluente consiste no gerador de ozônio interligado por meio de tubulações a uma cuba na qual eram despejados 10 L de efluente têxtil a ser tratado (Figura 5).

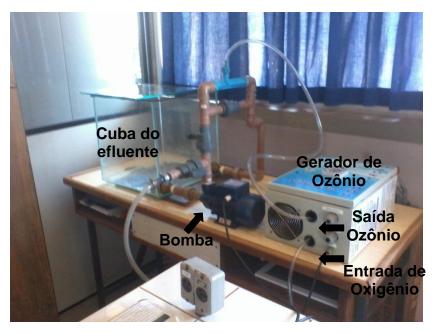


Figura 5 - Aparato utilizado no tratamento do efluente têxtil.

A vazão de ar foi ajustada em 3, 6, 8, 9, 12 e 15 L/min. Para medir a geração de ozônio no equipamento em cada uma das vazões foram realizados ensaios em duplicata pelo método iodométrico (método 2350E), por meio de titulação indireta, de acordo com procedimentos descritos em APHA (1998).

Para o cálculo da geração de ozônio através do método iodométrico foi utilizada a seguinte (Equação 3):

$$P = \frac{N_{tio} V_{tio} V_{KI}}{tV_{AM}}$$
 Equação 3

Em que:

P = Produção de Ozônio (mg/h)

 N_{tio} = normalidade do tiossulfato (N)

T = tempo de contato (min)

 V_{tio} = Volume do tiossulfato (mL)

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

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

4 3 MONITORAMENTO DO SISTEMA

A caracterização do efluente têxtil gerado na tinturaria foi realizada por meio de determinações de parâmetros físico-químicos em quatro campanhas de amostragem temporal realizadas no período de 15/03/2012 a 06/05/2012. Todas as análises foram feitas no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Campo Mourão.

Determinações dos parâmetros de controle temperatura, pH, turbidez, condutividade elétrica, cor verdadeira, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos foram realizadas durante o processo de ozonização de acordo com metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eaton et al., 2005). Os parâmetros alcalinidade á bicarbonato e concentração de ácidos voláteis foram determinados de acordo com metodologias reportadas por Dillalo e Albertson (1961) e Ripley et al. (1986), respectivamente.

Os parâmetros físico-químicos determinados, suas unidades, métodos e referências utilizadas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 7 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utilizada

Parâmetros	Unidades	Método de Análise	Método N°	Referência
Temperatura	°C	-	-	-
Ph	-	Potenciométrico	4500_H ⁺	Eaton et al. (2005)
Turbidez	UNT	Turbidímetro	-	-
Condutividade elétrica	μS/cm	Condutivímetro	-	
Cor verdadeira	UPC	Colorímetro	-	-
Alcalinidade a bicarbonato	mgCaCO ₃ /L	Titulométrico	-	Ripley et al. (1986)
Ácidos voláteis	mgHAc/L	Titulométrico	-	Dillalo e Albertson (1961)
DQO	mg/L	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton et al. (2005)
Sólidos Totais	mg/L	Gravimétrico	2540_G	Eaton et al. (2005)
Sólidos Suspensos	mg/L	Gravimétrico	2540_E	Eaton et al. (2005)
Sólidos Dissolvidos	mg/L	Gravimétrico	2540_E	Eaton et al. (2005)

Amostras do efluente têxtil coletado à jusante do tanque de equalização (ponto 1), sem tratamento (Afluente), foram ozonizadas por período de 5 h. Durante esse período foram realizadas medições de cor verdadeira a cada 15 min,

temperatura, pH, turbidez e condutividade elétrica a cada 30 min e de DQO a cada uma hora. Para determinação da cor verdadeira as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga (marca TWISTER 12T) durante 2 min a velocidade de 3000 rpm.

As determinações de alcalinidade á bicarbonato, ácidos voláteis e das concentrações de sólidos totais, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos foram feitas no início e no fim do processo de ozonização.

Amostras do efluente têxtil coletado na da calha Parshall (ponto 2) foram ozonizadas durante duas horas e realizadas as mesmas determinações dos parâmetros físico-químicos das amostras coletadas no ponto 1.

4 4 AJUSTE CINÉTICO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Para os parâmetros cor verdadeira e DQO foram determinadas as constantes cinéticas de 1^a (k_1) e 2^a ordem (k_2) e analisado qual delas se ajustou melhor aos resultados de amostragem temporal dos parâmetros.

Para a determinação da constante cinética de 1ª ordem foi utilizada a seguinte formula:

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_{\Delta}} = -k_1(t-t_0)$$
Equação 4

Em que:

 K_1 = Constante de velocidade de primeira ordem (h^{-1});

 $C_A = cor final (UPC);$

 $C_{A0} = cor inicial (UPC);$

t = Tempo final (min);

 t_0 = Tempo inicial (min).

A Equação 5 foi utilizada para o cálculo da constante cinética de 2ª ordem.

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

Em que:

 K_2 = Constante de velocidade de segunda ordem (h⁻¹);

 $C_A = cor final (UPC);$

 $C_{A0} = cor inicial (UPC);$

t = Tempo final (min);

 t_0 = Tempo inicial (min).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este tópico descreve os resultados e discussões referentes aos procedimentos citados no tópico Material e Métodos. Os resultados correspondem aos três perfis de amostragem temporal realizados no período que compreende os meses de março, abril e maio de 2012.

5 1 MONITORAMENTO DO AFLUENTE INDUSTRIAL DURANTE A OZONIZAÇÃO

Na Figura 6 podem ser observadas as variações temporais de temperatura, pH, turbidez, condutividade, cor verdadeira e DQO durante a ozonização do Afluente da indústria.

Os parâmetros temperatura, turbidez, condutividade, cor verdadeira e DQO foram analisados com relação ao tempo exposto ao ozônio.

Os valores de temperatura para os quatro perfis tiveram comportamento similar e aumentaram de acordo com o tempo de exposição ao ozônio. Esse aumento de temperatura pode estar relacionado com o aquecimento da bomba pela qual o afluente passa continuamente (Figura 6a).

Os resultados de pH mostraram tendência a estabilização nos 4 perfis realizados e mantiveram-se na faixa média de 8,31 a 8,45 durante a ozonização. O mesmo comportamento foi observado por Faria (2005) não obteve variação de pH que se manteve em aproximadamente 6,4 durante todo o processo de ozonização. Mesmo com pH constante, Mahmoud (2006) afirma que aparentemente o processo de ozonização pode vir a ter melhores resultados se o pH for ajustado continuamente durante a exposição ao ozônio ou se o meio fosse tamponado (Figura 6b). O mesmo comportamento foi verificado para a condutividade elétrica que variou na faixa média de 4,64 a 5,38.

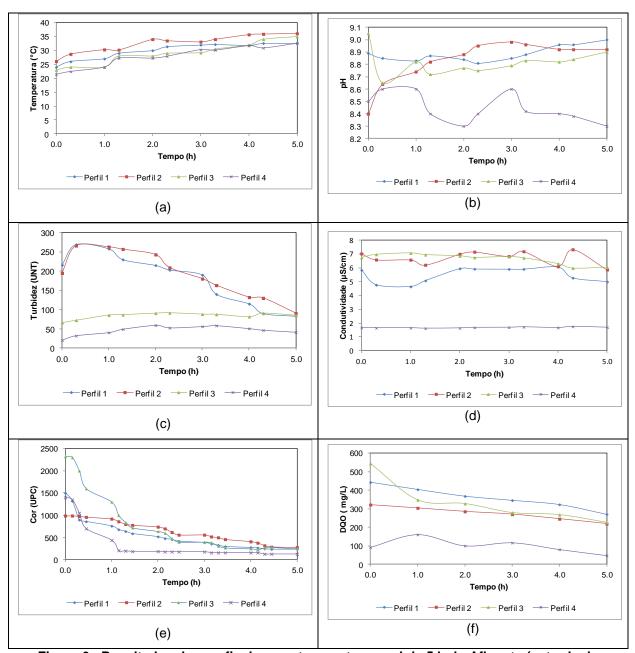


Figura 6 - Resultados dos perfis de amostragem temporal de 5 h do Afluente (entrada da indústria): a) temperatura, b) pH, c) turbidez, d) condutividade, e) cor e f) DQO.

Pela Figura 6c é possível observar turbidez inicial superior a 190 UNT para os perfis 1 e 2. Para estes perfis o decréscimo foi de 62% e 54% respectivamente.

No perfil 3 a turbidez inicial foi de 66 UNT, com o tempo de exposição ao ozônio houve um aumento de 28% o mesmo ocorreu com o perfil 4 que teve turbidez inicial de 20 UNT e aumento de 50% durante o tratamento.

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que a turbidez inicial é um fator limitante na eficiência de remoção. De forma que se a turbidez for menor que

aproximadamente 70 UNT não ocorre remoção e sim aumento tendendo a estabilização.

Na Figura 6d pode ser observada significativa eficiência na remoção de cor com média de 85% nos perfis. Somensi (2005) tratou um efluente têxtil com gerador de ozônio marca OZ 20-ECONOTO (ProMinent Brasil Ltda) alimentado com ar e com capacidade de produção de 20 gO₃/h por 4 horas e obteve eficiência de remoção de aproximadamente 61%, menor do que o obtido neste trabalho.

Selcuk et al. (2006) reportaram eficiências de remoção de cor variando de 86% a 96% com ozonização. Momenti (2006) avaliou a remoção de cor em efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica com pH igual a 3,0, 8,0 e 10,0 e obteve eficiências de remoção de 97%, 40% e 80%, respectivamente. Ambos obtiveram remoções significativas de cor com o processo de ozonização.

A eficiência de remoção de DQO foi em média de 46% nos quatro perfis, com mínima de 32% e máxima de 58%. No perfil 3 foi notada eficiência de remoção de aproximadamente 45%, sendo este o melhor resultado obtido para o tratamento do efluente da indústria. Os demais perfis apresentaram comportamento similar se mantendo constante e com menor remoção. Para Selcuk et al. (2006), a eficiência de remoção de DQO variou de 33% a 39% para efluente têxtil tratado pelo processo de ozonização. Uma remoção próxima foi reportada por Pasqualini (2010) que obteve maior eficiência máxima de remoção para o lixiviado bruto tratado por ozônio de aproximadamente 40%.

Neste trabalho pode-se notar que a cor verdadeira apresentou melhor eficiência de remoção (84%) comparada a DQO (46%). Saia e Daniel (2001) também verificaram eficiência superior na remoção de cor em relação à DQO, com valores variando de 2% a 25% para DQO e de 4% a 30% para cor, tanto nos ensaios de oxidação com O₃ quanto com H₂O₂/O₃, sendo a remoção crescente até o tempo de aplicação de ozônio de 10 min em ambos os ensaios.

Na Tabela 8 podem ser observados os valores médios obtidos na caracterização do afluente têxtil (entrada na ETE) nas campanhas de amostragem temporal.

Tabela 8 -	Valores d	a caracterização	físico-química	do	afluente	têxtil	coletado	na
entrada da ETE.								

PARÂMETROS		AFLUENTE BRUTO					AFLUENTE OZONIZADO			
	N	X	DP	Máx	Mín	X	DP	Máx	Mín	
T (°C)	44	24	2	26	21	34	2	36	31	
pН	44	8,8	0,3	9,1	8,4	8,8	0,3	9,0	8,3	
Turbidez (UNT)	44	124	96	216	20	75	22	87	41	
Condutividade (µS/cm)	44	5,3	2,5	7,0	1,7	4,6	2,0	6,0	1,7	
Cor (UPC)	84	1553	557	2320	990	220	61	260	130	
Alcal á bicarbonato	8	488	195	654	206	388	189	530	110	
(mgCaCO₃.L ⁻¹)										
Ácidos Voláteis (mgHac.L ⁻¹)	8	19	9	25	6	25	17	46	5	
DQO bruta (mg.L ⁻¹)	24	350	213	597	92	191	98	270	48	
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	8	3246	1155	4584	1824	3140	1038	4266	1790	
Sólidos Dissolvidos (mg.L ⁻¹)	8	3156	1125	4432	1754	3063	1032	4180	1716	
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	8	90	42	152	60	77	11	86	62	

Os parâmetros alcalinidade á bicarbonato, ácidos voláteis, sólidos totais, sólidos dissolvidos e sólidos suspensos foram determinados antes e após a ozonização.

Pela Tabela 8 é possível notar que o valor médio obtido de temperatura apresentou aumento no decorrer do processo de ozonização, com temperatura média de 24 °C (afluente bruto) e máxima de 34 °C (afluente ozonizado). Este aumento de temperatura provavelmente pode estar associado ao aquecimento da bomba utilizada, como já foi comentado anteriormente.

Os valores médios de pH e condutividade para o afluente bruto e ozonizado foram de 8.8 ± 0.3 e 5.3 ± 2.5 μ S/cm e de 8.8 ± 0.3 , 4.6 ± 2.0 μ S/cm respectivamente. Não foram verificadas diferenças significativas nos valores médios de pH e a condutividade nas amostras durante a exposição ao ozônio.

Para o afluente bruto obteve-se diminuição de aproximadamente 46% na turbidez em relação ao tempo de exposição ao ozônio. Hassemer e Sens (2002) reportaram eficiência de remoção de turbidez de 96% com aplicação de ozônio em um efluente têxtil. Faria (2005) investigou a aplicação do ozônio a concentração de 0,6 mg L⁻¹ na água bruta proveniente da zona rural com finalidade de abastecimento doméstico e verificou redução de 32% até os primeiros 15 min de exposição ao ozônio, e em seguida aumento em aproximadamente 4%. A eficiência de remoção neste trabalho foi menor do que a reportada por Hassemer e Sens (2002) e maior do que a reportada por Faria (2005) que obteve comportamento similar de aumento da turbidez após um certo tempo de ozonização.

De acordo com a Tabela 8 é possível notar que a cor verdadeira apresentou média de 1553 UPC antes do processo de ozonização e média de 220 UPC após o término do processo de ozonização, ou seja média de 86% na eficiência de remoção nos perfis de amostragem temporal.

A eficiência média de remoção de DQO foi de 45% para o afluente da indústria, com concentração mínima de 92 mg/L e máxima de 597 mg/L para o afluente bruto, para o afluente ozonizado a mínima foi de 48 mg/L e máxima de 270 mg/L.

Foi verificada redução média de 20% da alcalinidade á bicarbonato, com valores de 488 mgCaCO₃/L (afluente bruto) para 388 mgCaCO₃/L (afluente ozonizado). Pasquialini (2010) em seu estudo com ozônio afirma que tanto para o lixiviado bruto quanto para o pré-tratado houve decréscimo na alcalinidade com o aumento da dose de ozônio. A autora justifica este fato pelo arraste de CO₂ que remove alcalinidade referente a carbonatos. Para o lixiviado bruto a alcalinidade baixou aproximadamente de 11000 para 9000 mg C_aCO₃/L depois de 19,5 min de ozonização com 6 gO₃/L. Nas mesmas condições para o lixiviado tratado, a alcalinidade baixou de 2800 para 2300 mgC_aCO₃/L.

As concentrações de ácidos voláteis resultaram um aumento de aproximadamente 24% com média de 19 mgHac/L e 25 mgHac/L para o afluente bruto e ozonizado respectivamente.

A concentração média de sólidos totais resultou em 3246 mg/L (afluente bruto) e 3140 mg/L (afluente ozonizado). A concentração média de sólidos dissolvidos foi de aproximadamente 3156 mg/L e de 3063 mg/L antes e após a ozonização, respectivamente. A concentração média de sólidos suspensos apresentou diminuição média de aproximadamente 14% com a ozonização. Pasquialini (2010) reportou baixa variação de quantidade de sólidos totais no lixiviado, com mudanças mais significativas em relação aos sólidos voláteis enquanto os fixos praticamente não se alteraram. A autora tratou 2,4 L de lixiviado por 19,5 min com concentração de 6 gO₃/h, obtendo eficiência de remoção de sólidos totais de 3%, remoção semelhante a obtida neste trabalho que também foi de 3%.

5 2 MONITORAMENTO DO EFLUENTE INDUSTRIAL DURANTE A OZONIZAÇÃO

Na Figura 7 podem ser observados as variações temporais de temperatura, pH, turbidez, condutividade, cor verdadeira e DQO durante a ozonização do efluente (saída da indústria).

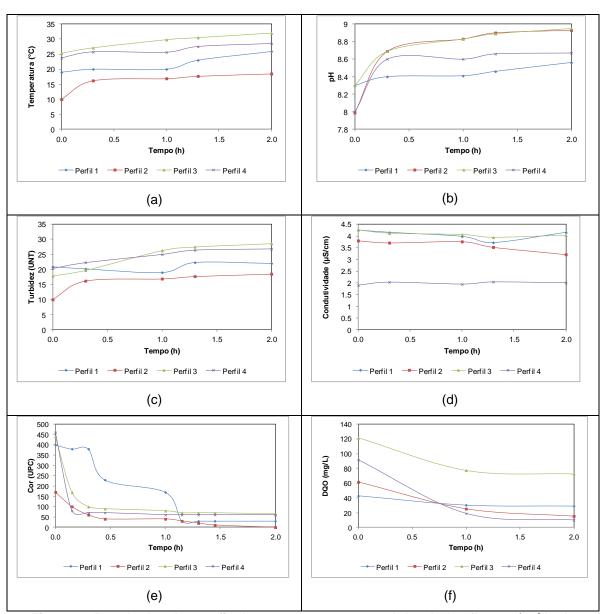


Figura 7 - Resultados dos perfis de amostragem temporal de 2 h do efluente (saída da indústria): a) temperatura, b) pH, c) turbidez, d) condutividade, e) cor verdadeira e f) DQO

Pela Figura 7a é possível notar aumento da temperatura com relação ao tempo de tratamento, ou seja, o mesmo comportamento observado para o afluente.

Nas Figura 7b e 7d pode ser observado que não ocorreu alteração significativa no comportamento do pH e da condutividade nos perfis de amostragem temporal durante a ozonização. Santana (2010) reportou aumento da eficiência de remoção do corante têxtil de aproximadamente 56% em meio ácido quando comparado ao experimento em pH 10,0 com 5 min de tratamento. A autora afirma que para descoloração, o pH inicial alto é menos indicado. Para Pasqualini (2010), o parâmetro condutividade também não apresentou variações expressivas durante os ensaios com ozônio.

Na Figura 7c pode ser notado que a turbidez aumentou durante o tempo de exposição ao ozônio nos perfis de amostragem temporal, com aumento de 5% no perfil 1, de 46% no perfil 2, 38% no perfil 3 e 29% no perfil 4. Como pode ser observado, para o efluente da indústria todos os valores de turbidez inicial foram menores que 70 UNT, podendo confirmar este valor como fator limitante para remoção de turbidez pelo processo de ozonização.

Na Figura 7e pode ser observada remoção significativa de cor nos 4 perfis de amostragem temporal durante a ozonização com média de 90%. Para o perfil 4, a eficiência média de remoção foi de 87% nos primeiros 10 min de exposição ao ozônio, e se manteve constante com menor remoção após esse intervalo de tempo. Para o perfil 3, a eficiência de remoção foi mais significativa nos primeiros 30 min com aproximadamente 78% de remoção. Com uma hora e 15 minutos de ozonização foi observada remoção de 92% para o perfil 1 e de 100% para o perfil 2 com duas horas de tratamento.

Santana (2010) obteve remoção de cor de 62% com o tempo de exposição ao ozônio de 5 min e de 99% com o tempo de exposição ao ozônio de 60 min. Pasqualini (2010) reportou eficiência de remoção de cor nas maiores doses aplicadas de ozônio (6g O₃/L) de 91% em lixiviado bruto e de 98% em lixiviado prétratado. A autora obteve remoção de aproximadamente 70% da cor em 45 min de ozonização e de 90% com 3 h e 30 min. A remoção elevada de cor usando-se apenas O₃ foi reportada também por Wu et al. (2004), Tizaoui et al. (2006) e Wang, Smith e El-din (2006).

O rio em que ocorre o despejo da indústria têxtil em questão não possui uma enquadramento definido, portanto adota-se rio de classe II para o mesmo. O padrão

de lançamento para rios desta classe é de 75 mg Pt/L (CONAMA, 2005). Ao final do tratamento com ozônio, em todos os perfis, o parâmetro cor esteve abaixo de 75 mg Pt/L.

A remoção de DQO foi em média de 60% nos perfis de amostragem termporal, sendo os melhores resultados verificados nos perfis 2 e 4 com 75% e 90%, respectivamente. Os demais perfis apresentaram comportamento similar se mantendo constante e com pouca remoção (média de 36%). Somensi (2005) reportou eficiência média de remoção de 22,5% para DQO em efluente têxtil. O autor utilizou um gerador de ozônio com capacidade de produzir 20 gO₃/h.Tizaoui et al. (2006) obtiveram eficiência média de cerca de 27% na remoção de DQO para lixiviado bruto.

Na Tabela 9 podem ser observados os valores médios obtidos na caracterização do efluente têxtil tratado na indústria durante as três campanhas de amostragem temporal.

Tabela 9 - Valores da caracterização físico-química do efluente têxtil coletado na saída da ETE

PARÂMETROS		EFLUENTE ETE					EFLUENTE ETE OZONIZADO			
	Ν	Χ	DP	Máx	Mín	Χ	DP	Máx	Mín	
T (°C)	20	23	3	25	19	29	3	32	28	
pН	20	8,2	0,2	8,3	8,0	8,8	0,2	9,0	8,6	
Turbidez (UNT)	20	17	5	21	10	24	5	29	19	
Condutividade (µS/cm)	20	2,8	1,1	4,3	3,8	3,4	1,0	4,3	3,2	
Cor (UPC)	36	368	134	460	170	39	30	70	0	
Alcal à bicarb (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	8	377	83	428	253	292	152	414	98	
Ácidos Voláteis (mgHac.L ⁻¹)	8	12	10	24	1	10	8	21	2	
DQO bruta (mg.L ⁻¹)	12	80	35	122	43	32	29	73	10	
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	8	2068	290	2480	1844	2049	264	2410	1778	
Sólidos Dissolvidos (mg.L ⁻¹)	8	2033	283	2436	1828	2011	279	2376	1698	
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	8	35	14	46	16	38	30	80	10	

Os parâmetros alcalinidade á bicarbonato, ácidos voláteis, sólidos totais, sólidos dissolvidos e sólidos suspensos foram determinados antes e após a ozonização.

Pela tabela 9 é possível notar que o valor médio obtido de temperatura apresentou aumento no decorrer do processo de ozonização, com temperatura média de 22 °C (antes do ozônio) e máxima de 24 °C (após o ozônio). Este aumento de temperatura provavelmente pode estar associado ao processo de

turbilhonamento do efluente durante o tratamento pelo ozônio, como já foi comentado anteriormente.

Os valores médios de pH e condutividade foram de 8.2 ± 0.2 e 4.1 ± 0.3 µS/cm e de 8.8 ± 0.2 , 3.9 ± 0.6 µS/cm antes e após o processo de ozonização, respectivamente. Não foram verificadas diferenças significativas nos valores médios de pH e condutividade nas amostras durante a exposição ao ozônio.

Para o efluente tratado obteve-se aumento de aproximadamente 30% na turbidez em relação ao tempo de exposição ao ozônio. Para Lin e Lin (1993) a turbidez aumentou com o tempo de exposição ao ozônio, o autor afirma que este fato pode estar relacionado com o aumento de sólidos suspensos no decorrer do processo de ozonização. O turbilhonamento durante o tratamento pode ser responsável por esse aumento de sólidos suspensos.

De acordo com a Tabela 9 é possível notar que a cor verdadeira apresentou média de 368 UPC antes do processo de ozonização e média de 39 UPC após o término do processo de ozonização, ou seja média de 90% na eficiência de remoção de cor nos perfis de amostragem temporal. Hassemer e Sens (2002) obteve eficiência de remoção de cor na ordem de 97% com aplicação de ozônio em efluente têxtil. Sens (2006) obteve eficiência de remoção de cor de 92% com ozônio em efluente sintético.

A eficiência média de remoção de DQO foi de 60% no efluente tratado, com concentração mínima de 32 mg/L e máxima de 79mg/L.

Foi verificada redução média de 31% da alcalinidade á bicarbonato, com valores de 363 mgCaCO₃/L para 252 mgCaCO₃/L após o a ozonização nas campanhas de amostragem temporal.

As concentrações de ácidos voláteis resultaram em média de 11 mgHac/L antes da ozonização e de 11 mgHac/L após a ozonização. Esses valores de alcalinidade podem indicar a capacidade de tamponamento do sistema no decorrer do processo de ozonização.

A concentração média de sólidos totais resultou em 2127 mg/L e 2067 mg/L antes e após o processo de ozonização. Hassemer e Sens (2002) estudou a aplicação de ozônio, concentração de 7 mg O₃/L, em efluente têxtil e obteve uma eficiência de remoção de aproximadamente 9%. A concentração média de sólidos dissolvidos foi de aproximadamente 2096 mg/L e de 2019 mg/L antes e após a

ozonização, respectivamente. A concentração média de sólidos suspensos apresentou aumento médio de aproximadamente 25% com a ozonização.

5 3 GERAÇÃO DE OZÔNIO

Na Tabela 10 podem ser observados os resultados da produção de ozônio para diferentes vazões pré-estabelecidas.

Tabela 10 - Resultados da produção de ozônio obtidos a partir do método iodométrico (APHA, 1998)

Vazão (L/min)	Tempo de borbulhamento	Volume de Kl (mL)	Volume de tiossulfato	Ozônio Gerado (mg/h)
	de O ₃ no KI (min)	` ,	consumido (mL)	, ,
3	1,5	500	8,3	783,2
3	1,5	500	8,3	783,2
6	1,5	500	10,6	1000,3
6	1,5	500	10,7	1009,7
8	1,5	500	11,6	1094,7
8	1,5	500	11,4	1075,8
9	1,5	500	13,5	1274,0
9	1,5	500	13,5	1274,0
12	1,5	500	12,0	1132,4
12	1,5	500	11,6	1094,7
15	1,5	500	11,4	1075,8
15	1,5	500	12,3	1160,7

A partir dos resultados experimentais obtidos foi possível verificar a produção média de ozônio para cada vazão de ar (Figura 8).

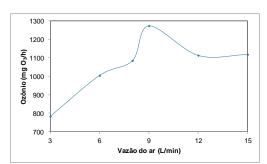


Figura 8 - Geração de ozônio para diferentes vazões de ar pré-determinadas.

Pela Figura 8 é possível notar que a produção de ozônio aumenta com o aumento da vazão de ar até 9 L/min, com média mínima de 783,25 mgO₃/h e máxima de 1274,5 mgO₃/h para esta vazão de ar. Pasqualini (2010) reportou geração máxima de ozônio de aproximadamente 5370 mgO₃/h para vazão de ar de 96 L/min. Silva (2006) utilizou um gerador de laboratório com capacidade de produção de 16.000 mgO₃/min com vazão de ar variando de 5 a 20 L/min.

Para as vazões de ar de 12 L/min e 15 L/min, as produções de ozônio foram similares a 1113,55 e 1118,25 mgO₃/h e inferiores àquelas verificadas para vazão de ar de 9 L/min. Este fato pode estar relacionado à capacidade de produção do gerador de ozônio, que mesmo com o aumento da vazão não produziu mais do que 1264,5 mgO₃/h.

Com o compressor foi possível medir a vazão do gerador que se manteveem 8 L/min, sendo desta forma possível verificar que a produção de ozônio utilizada no tratamento do efluente foi de 1085,25 mgO₃/h.

5 4 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA

Na determinação das constantes cinéticas foi considerada para este trabalho a constante cinética de 2ª ordem, que se ajustou melhor aos resultados dos parâmetros cor e DQO. Isto pode ser observado pelos valores de R² que foram melhores para a cinética de 2ª ordem.

Os resultados para constante cinética de 1ª ordem da cor verdadeira para o afluente da indústria podem ser observados na Tabela 11:

Tabela 11 - Valores da constante cinética de 1^a ordem, equação de ajuste e R2 para o Afluente e Efluente da indústria nos perfis para a cor verdadeira

		Afluente		-		Efluente	
Perfis	k ₁ (h ⁻¹)	Equação	R^2	Perfis	k₁ (h ⁻¹)	Equação	R^2
1	0,3464	y=0,3464x+0,3192	0,9524	1	0,4182	y=0,4182x-0,8055	0,8341
2	0,2669	y=0,2669x-0.1504	0,9183	2	1,4715	y=1,4715+0,3299	0,8661
3	0,4993	y=0,4993x-0.2042	0,9457	3	3,5277 0,2148	y=3,5277x+0,2112 y=0,2148+1,5233	0,8868 0,8615
4	0,4834	y=0,4834x+0.3545	0,8812	4	6,2758 0,2930	y=6,2758+0,2693 y=0,2930x+0,7831	0,8029 0,8101

Na Tabela 12 podem ser observadas as constantes cinéticas de 1^a ordem (k_1) para remoção de DQO do afluente e efluente nos perfis de amostragem temporal.

Tabela 12 - Valores da constante cinética de 1^a ordem, equação de ajuste e R2 para o Afluente e Efluente da indústria nos perfis para a DQO

		Afluente				Efluente	
Perfis	k₁ (h ⁻¹)	Equação	R^2	Perfis	k₁ (h ⁻¹)	Equação	R^2
1	0,0855	y=0,0855x-0,0888	0,9029	1	0,1940	y=0,1940x+0,0506	0,8305
2	0,0650	y=0,0650x-0,0852	0,8401	2	0,6972	y=0,6972x+0,0643	0,9751
3	0,1522	y=0,1522x+0,0019	0,8830	3	0,2564	y=0,2564x+0,0644	0,8409
4	0,1957	y=0,1957x+0,1666	0,8450	4	1,1069	y=1,1069x+0,155	0,9444

Na Tabela 13 podem ser observadas as constantes cinéticas de 2^a ordem (k₂) para remoção de cor do afluente e efluente nos perfis de amostragem temporal.

Tabela 13 - Valores da constante cinética de 2ª, equação de ajuste e R² para o Afluente e Efluente da indústria nos perfis para a cor verdadeira

	= maonto da madona nos porno para a ser verdadena						
		Afluente				Efluente	
Perfis	$k_2 (h^{-1})$	Equação	R^2	Perfis	$k_2 (h^{-1})$	Equação	R^2
1	0,0007	y=0,0007x+2 ⁻⁰⁵	0,9822	1	0,0156	y=0,0156x-0,0045	0,8616
2	0,0003	y=0,0003x-0.0001	0,9364	2	0,0208	y=0,0208x+0,0015	0,9476
3	0.0009	y=0,0009x-0.0003	0.9796	3	0,0204	y=0,0204x+0,0004	0,9556
3	0,0003	y=0,0003x=0.0003	0,5750	3	0,0028	y=0,0028+0,0079	0,8756
4	0.0015	y=0,0015x+0.0001	0,9605	4	0,0404	y=0,0404x+0,0014	0,8578
4	0,0015	y=0,0013X+0.0001	0,9005	4	0,0031	y=0,0031x+0,0107	0,8846

Pela Tabela 13 é possível observar que para o afluente da indústria a maior constante cinética (k_2) foi de 0,0015 h^{-1} e para este k_2 a eficiência de remoção de cor verdadeira de 91% no efluente bruto do perfil de amostragem temporal 4. No perfil de amostragem temporal 3 a constante cinética (k_2) foi de 0,0009 h^{-1} com aproximadamente 90% de remoção. Nos perfis 1 e 2 foi verificada menor eficiência de remoção quando comparada aos perfis 3 e 4, sendo o perfil 2 com menor remoção (72%) e menor k_2 (0,0003 h^{-1}).

Para o efluente o perfil 4 obteve maior constante cinética (k₂) de 0,0404 h⁻¹ com eficiência de remoção de cor verdadeira de 85%. O perfil 2 teve menor constante cinética de 0,0028 h⁻¹ e sua eficiência de remoção foi de 82%.

Rahchamani et al. (2010) reportaram valores de k_2 bem menores com k_2 =5,59.10⁻⁵ h⁻¹ para remoção de concentração de 80 mg/L de metil violeta como poliacrilamida como material adsorvente.

Com os valores da constante cinética de 2ª ordem foi possível calcular a velocidade de remoção de cor verdadeira (r) para cada intervalo de tempo durante as cinco horas de ozonização de acordo com a Equação 1 anteriormente citada.

Na Tabela 14 é possível observar os resultados obtidos para as maiores velocidades de remoção de cor verdadeira e seus respectivos intervalos de tempo nos perfis de amostragem temporal para o afluente industrial.

Tabela 14 - Maiores velocidades de remoção de cor verdadeira e seus respectivos intervalos de tempo para o afluente nos perfis de amostragem temporal

de tempe para e anacinte nee perne de ameetragem temperar							
Perfil	Tempo (min)	r (mg.h ⁻¹)					
1	15 a 30	124					
2	60 a 120	9,72					
3	60 a 120	392					
4	30 a 45	184					

Com base nos dados da Tabela 14 nota-se que os maiores valores obtidos de r estiveram entre 1 e 2 horas de ozonização. O perfil 3 foi o que obteve maior valor de r (392 mg.h⁻¹).

Sens (2006), Silva (2006) e Santana (2010) também reportaram melhores remoções nas primeiras horas de exposição ao ozônio, o que pode estar relacionado com o fato da oxidação pelo ozônio ser capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos (KAMMRADT, 2004). A concentração destes compostos é maior no início do tratamento, o que facilita o processo de degradação dos mesmos. Depois da segunda hora de tratamento, com a diminuição destes compostos, o processo de oxidação ocorre de forma mais lenta e tende a estabilização.

Na Tabela 15 é possível observar os resultados obtidos para as maiores velocidades de remoção e seus respectivos intervalos de tempo nos perfis de amostragem temporal para o efluente industrial.

Tabela 15 - Maiores velocidades de remoção e seus respectivos intervalos de tempo para o
efluente nos perfis de amostragem temporal

ondonto neo porne de dinectiagoni temperal							
Perfil	Tempo (min)	r (mg.h ⁻¹)					
1	60 a 120	306					
2	0 a 15	102					
3	0 a 15	1487					
4	0 a 15	5834					

De acordo com a Tabela 15 nota-se que os maiores valores de r estiveram entre 0 e 15 minutos de tratamento, exceto pelo perfil 1 no qual o maior valor de r esteve entre 60 e 120 min.O perfil 4 foi o que obteve maior valor de r (5834 mg.h⁻¹)

Tizaoui e Grima (2011) reportaram constantes cinéticas de 2ª ordem de 2,5.10⁵ h⁻¹, 3,2. 10⁵ h⁻¹e 1,4.10⁶ h⁻¹ para pH de 2,0, 7,0 e 11,0, respectivamente, na oxidação do corante azo Orange 16 em solução aquosa pelo processo de ozonização.

Leitner e Roshani (2009) verificaram a cinética de oxidação do corante benzotriazole pelo processo de ozonização. Os autores reportaram valores de constantes cinéticas para pH 10,2 e 2 de 6,2 . 10⁹ h⁻¹ e 1,7 . 10¹⁰ h⁻¹.

Na Tabela 16 podem ser observadas as constantes cinéticas de 2ª ordem (k₂) para remoção de DQO do efluente bruto e tratado nos perfis de amostragem temporal.

Tabela 16 - Valores da constante cinética, equação de ajuste e R² para o afluente e efluente da indústria nos perfis para DQO

		Afluente		-		Efluente	
Perfis	K (h ⁻¹)	Equação	R^2	Perfis	K (h ⁻¹)	Equação	R^2
1	0,0003	$y=0,0003x+6^{-05}$	0,9455	1	0,0055	y=0,0055x+0.0014	0,8446
2	0,0003	y=0,0003x-0.0001	0,9559	2	0,0247	y=0,0247x-0.0004	0,9991
3	0,0005	y=0,0005x+0.0003	0,9427	3	0,0028	y=0,0028+0.0006	0,8615
4	0,0015	y=0,0015x+0.0004	0,9749	4	0,0445	y=0,0445x-0.0009	0,9987

De acordo com a tabela 16 é possível observar que a maior constante cinética (k₂) foi de 0,0015 h⁻¹ e para este k₂ a eficiência de remoção de DQO de 70% no efluente bruto do perfil de amostragem temporal 4.

Nos perfis 1, 2 e 3 os valores de k foram semelhantes de 0,0003, 0,0003 e 0,0005 h^{-1} com eficiência de remoção de DQO de 39%, 32% e 58% respectivamente.

Para o efluente tratado o perfil 4 obteve maior constante cinética (k₂) de 0,0445 h⁻¹ com eficiência de remoção de DQO de 89%. O perfil 2 foi o que apresentou menor constante cinética de 0,0028 h⁻¹ e sua eficiência de remoção foi de 40%.

Na Tabela 17 é possível observar os resultados obtidos para as maiores velocidades de remoção de DQO e seus respectivos intervalos de tempo nos perfis de amostragem temporal para o afluente da indústria.

Tabela 17 - Maiores velocidades de remoção de DQO e seus respectivos intervalos de tempo para o afluente nos perfis de amostragem temporal

para e anaonte neo perne de ameenagem tempera.							
Perfil	Tempo (h)	r (mg.h ⁻¹)					
1	4 a 5	0,82					
2	4 a 5	0,20					
3	0 a 1	19,20					
4	0 a 1	2,87					

Com base nos dados da Tabela 17 nota-se que para os perfis 1 e 2 os maiores valores de r estiveram entre 4 e 5 horas de ozonização. Os perfis 3 e 4 obtiveram os maiores valores de r entre 0 e 1 hora de tratamento. O perfil 3 foi o que obteve maior valor de r (19,2 mg.h⁻¹).

Na Tabela 18 é possível observar os resultados obtidos para as maiores velocidades de remoção de DQO e seus respectivos intervalos de tempo nos perfis de amostragem temporal para o efluente.

Tabela 18 - Maiores velocidades de remoção de DQO e seus respectivos intervalos de tempo para o efluente nos perfis de amostragem temporal

Perfil	Tempo (h)	r (mg.h ⁻¹)
1	0 a 1	
2	0 a 1	32.45
2	0 a 1	0,85 32,45 5,42 233,90
3		0,42
4	0 a 1	233,90

Com base nos dados da Tabela 18 nota-se que os maiores valores obtidos de r foram na primeira hora de ozonização. O perfil 4 foi o que obteve maior valor de r (233,90 mg.h⁻¹).

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos por ensaios, análises e determinações realizadas ao longo do período de operação do reator de ozônio pode ser concluído que:

A eficiência de remoção de cor verdadeira pelo processo de ozonização foi significativa para o afluente e efluente da indústria, com eficiência média de remoção de 85% e 90% respectivamente.

Para DQO as remoções foram de 45% (Afluente) e 60% (Efluente). A eficiência de cor foi maior do que a remoção de DQO em todos os perfis, de forma que os resultados foram melhores para o efluente quando comparado ao afluente.

O pH e a condutividade mantiveram-se praticamente constantes durantes os ensaios de ozonização não ocorrendo variações significativas.

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar um fator limitante na diminuição da turbidez, se a mesma estiver abaixo de 70 UNT não ocorre remoção e sim um aumento deste parâmetro. .

Nos perfis de amostragem temporal pôde-se observar que a Cor Verdadeira e a DQO diminuíram seus valores de acordo com o tempo de ozonização. As melhores eficiências de remoções sempre foram nas primeiras horas de tratamento, de forma que com o passar do tempo a remoção se tornava mais lenta tendendo-se a estabilização.

De acordo com o cálculo de geração do ozônio, a produção máxima de ozônio foi de 1274 mg O_3 /h e a utilizada no tratamento do efluente foi de 1085,25 mg O_3 /h.

O maior valor de k_2 para remoção de cor do afluente foi de 0,0015 h^{-1} e a maior velocidade de remoção foi de 392 mg. h^{-1} entre 60 e 120 minutos de tratamento. Para o efluente a maior constante cinética de cor verdadeira (k_2) de 0,0404 h^{-1} e obteve maior r de 5834 mg. h^{-1} nos primeiros 15 minutos de tratamento.

Para DQO o afluente da indústria a maior constante cinética foi de 0,0015 h⁻¹ e maior velocidade de remoção de 19,2 na primeira hora de tratamento. Para o efluente a maior constante cinética (k₂) foi de 0,0445 h⁻¹ com maior valor de r (233,9 mg.h⁻¹).

A velocidade de remoção (r) da cor verdadeira foi em média maior para o efluente ($r = 1932,25 \text{ mg.h}^{-1}$) quando comparado ao afluente ($r = 177,43 \text{ mg.h}^{-1}$).

As velocidades de remoção (r) e as constantes cinéticas de 2ª ordem (k₂) em geral foram maiores para cor verdadeira do que para DQO.

Com base nos resultados obtidos neste trabalhos pudemos concluir que o ozônio é eficiente na remoção de Cor verdadeira e DQO, sendo hoje uma alternativa interessante a ser empregada em indústrias têxteis como um pós tratamento.

Os valores dos parâmetros durante a exposição ao ozônio variavam de perfil para perfil, o que pode estar relacionado com o fato do efluente ser real de uma indústria têxtil na qual os produtos químicos utilizados variam a cada processo de tingimento

REFÊNCIAS

APHA (1998). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20 th ed. Washington.

ARMAROLI, José. G. **Nova abordagem de ozonizadores para tratamento de água e esgoto por descarga corona.** 2007. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BRAILE, Pedro. M.; CAVALCANTI, José. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL, Lei 9433 de 08 de janeiro de 1997. **Política Nacional de Recurrsos Hídricos**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L9433.htm. Acesso em 07 mai. 2012.

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.

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

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

CORRÊA, Bentací JR.; FURLAN, Luíz T. Redução do Consumo de Água e da Vazão de Efluentes Através do Gerenciamento das Fontes e Reutilização de Águas – a Experiência de Paulínia. **Revista Petro & Química**, Paulínia n 251, ago. 2003. Disponível em: http://www.petroquimica.com.br. Acesso em: 18 out. 2011

DILLALO, Rosemarie.; ALBERTSON, Orris E. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, New York, v. 33, n. 4, p. 356-365, Abr. 1961.

EATON, Andrew D.; CLESCERI, Leonore S.; RICE, Eugene W.; GREENBERG, Arnold. E. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2005.

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

FARIA, Danilo. A.; URRICHI, Willfredo. M. I.; OTANI, Choyu.; MASSI, Marcos. **Efeitos na turbidez, cor, pH, Fe e Mn da aplicação de ozônio (o₃) em água de abastecimento.** In: XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande, 2005.

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

FUH, Ming-Ren e CHIA, Kan-Jung. **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, Vinod K.; Moirangthem Amita, Rakesh Kumar, Renuka Gupta. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: **a timber industry wasten.** Índia, p. 243 – 250, Março 2004.

GARRIDO, Raymundo. 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.

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

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

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

HASSEMER, Maria. E. N.; SENS, Maurício. 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.

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

KUNZ, Airton., ZAMORA, Patricio P., MORAES, Sandra G., DURÁN, Nelson. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LEITNER, Nathalie. K. V.; ROSHANI, Babak. Kinetic of benzotriazole oxidation by ozone and hydroxyl radical. **Water Research**, v. 44, n. 6, p. 2058-2066, 2009.

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

LIAKOU S. PAVLOU S., LYBERATOS G., Ozonation of azo dyes, Water Science and Technology, v.35, n.4, pp.279-286, 1997.

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

MAHMOUND, Amira. Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Remazol B. 2006. 108 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MALIK, Muhammad A.; GHAFFAR, Abdul.; MALIK, Salman A.Water purification by electrical discharges. **Plasma Sources Science andeTechnology**, v. 10, n. 1, p. 82-91, 2001.

MARTINS, Geruza. B. H. **Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina**. 1997.140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

MASTERTON, William L.; SLOWINSKI Emil J.; STANITSKI Conrad L. **Princípios de Química.** 6. Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1990.

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

MOMENTI, Thiago. J. Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica. 2006. 140 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MONTEIRO, Raquel, A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. Dissertação (Mestrado em Ciências). 2009. 86 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

OBON, José. M., CASTELLAR, Rosário, M.; FERNANDES-LOPEZ, José. A.; Assessment of the TEAC method for determining the antioxidant capacity of synthetic red food colorants, **Food Research International**, v.38 n. 8 e 9, p.843-845., 2005

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

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

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

PENG, Robert Y.; FAN, Hong J. Ozonalytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution. **Dyes and Pigments.**, v.67, n.2, p.153-159.

RAHCHAMANI, Jalal.; MOUSAVI, Hassan. Z.; BEHZAD, Mahdi. 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

RICE, Ripe. G.; ROSON, Michael .; MILLER, Wade.G.; HILL, Archibald. G. 1981. **Journal of Use of ozone in drinking water treatment**, J. AMMA, v .73, p. 44-57, 1981.

RIPLEY, Leonard.E.; BOYLE, Willian. C.; CONVERSE, James. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. Journal Water Pollution Control Federation, New York, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

ROBINSON, Tim; MULLAN, Geoff.; MARCHANT, Roger.; NIGAM, Poonam. 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.

SAIA, Flávia T. e DANIEL, L.A. **Aplicação do processo avançado de oxidação na remoção de cor e DQO de efluente têxtil**, In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 27.2000. Porto Alegre.

SANIN, L. B. B. A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. Química Têxtil. Revista Química Textil, São Paulo, mar 1997. Disponível em: < http://www.abqct.com.br>. Acesso em: 02 maio.2012.

SANTANA, Caroline. M. Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O₃-H₂O₂/UV e Foto-Fenton. 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SANTOS, Marilene O. R. M. **O Impacto Da Cobrança pelo uso de Água no Comportamento do Usuário**. 2002. 231f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

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

SELCUK, Huseyin; EREMEKTAR, Gulen; MERIÇ, Sureyya. 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, Maurício L.; FILHO, Luiz C. M.; LAPLANCHE, Alai. Efeito da préozonização sobre a geração de lodo em processos físico-químicos de estações de tratamento de efluentes têxteis. IN: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Foz do Iguaçu, 2006.

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

SILVA, Gustavo. 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.

SOMENSI, Cleder A.; BERTOLI, Savio L.; JUNIOR, Alberto W.; SIMIONATTO, Edesio 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, 2005, Blumenau. Disponível em: http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T0980-1.pdf>. Acesso em: 18 mai. 2012.

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

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

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

TIZAOUI, Chedly.; Bouselmi, Latifa.; MANSOURI, Loubna; GHRABI, Ahmed. (2006). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. Journal of Hazardous Materials, v.140, n. 1 e 2, p. 316-324, feb. 2007.

TIZAOUI, Chedly; GRIMA, Naser. Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 463-473, set. 2011.

TWARDOKU, Rolf G. Reuso de Água no Processo de Tingimento da Indústria Têxtil. 2004. 119f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

UEDA, Ana C., **Aplicação de Micelas Reservas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos**. 2010. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

United States Environmental Protection Agency - USEPA (1986). **Municipal Wastewater Disinfection Design Manuals**, Cincinnati, Ohio, EPA-625/1-86-021

VIGNESWARAN, Saravanamuth.; VISVANATHAN, Chettiyappan. **Water treatment processes - Simple Options**. Florida: Amazon Student, 1995 WANG, Fenggin; SMITH, Daniel W.; EL-DIN, Mohamed G. (2006). Aged raw leachate: membrane fractionation, o3 only, and o3/h2o2 oxidation, and molecular size distribution analysis. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 463-474, 2006.

WU, Jerry J.; WU, Chih C.; MA, Hong W.; CHANG, Chia C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 54, p. 997-1003, 2004.

APÊNDICE

Durante o desenvolvimento deste trabalho simultaneamente à medição de ozônio gerado foi medido o off-gás, ou seja o gás ozônio que se concentrava na atmosfera e não era transferido para o meio líquido, neste caso, água destilada.

A determinação no off gás (ozônio residual gasoso) foi realizada através do método iodométrico 2350E, procedimentos descritos em APHA (1998).

As soluções utilizadas para determinação do ozônio foram: Tiossulfato de sódio, Amido Solúvel, Ácido sulfúrico e lodeto de Potássio.

Na absorção do ozônio (O₃) quando em contato com a Solução de iodeto de potássio (KI), há a formação de iodado de potássio (KIO₃). Na sequência, é feita a adição de um reagente auxiliar conhecido como indicador (amido) em meio neutro ou moderadamente acidulado com ácido sulfúrico (H₂SO₄). Assim, o amido reage com o iodeto, e na presença de um redutor (solução padronizada de tiossulfato de sódio) formando um complexo azul escuro (SILVA, 2007).

Antes do inicio dos ensaios de titulação iodométrica, a cuba foi lacrada para que não houvesse perda de O₃ para atmosfera fora da cuba. Com auxílio de uma bomba acoplada a uma mangueira, o ozônio da cuba era transferido para um compressor ajustado em vazão de 8 L/min (Vazão do gerador de ozônio).

O ozônio foi borbulhado na solução de iodeto de potássio de 500 mL por 1,5 minutos, a cor da solução se tornava alaranjada. Foram adicionados 8 mL da solução de ácido sulfúrico e titulado com a solução de tiossulfato de sódio até a cor se tornar um amarelo claro (palha). Após isso foram adicionados 4 mL de amido solúvel tornando a solução de cor azul escuro. Por fim foi feita a titulação do tiossulfato novamente até a coloração azul se tornar transparente.

Os dados obtidos nesse procedimento foram substituídos na equação 3 citada no item 4.3 deste trabalho.

O resultado de produção de ozônio para a vazão do gerador de 8 L/min foi de 1085,5 gO₃/h, na determinação do off gás constatou-se uma perda para atmosfera de aproximadamente 50% dessa produção, ou seja cerca de 542,75 gO₃/h não foi transferido para água destilada e se concentrava na atmosfera da cuba.