

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

STEFANI CASTILHOS

**EMPREGO DE OZONIZAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campo Mourão

2015

STEFANI CASTILHOS

**EMPREGO DE OZONIZAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB), do Câmpus Campo Mourão, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof. Dra. Cristiane Kreutz

Co- orientador: Prof. Dr. Gilson Junior Schiavon

Campo Mourão

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Ambiental - DAAMB
Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

EMPREGO DE OZONIZAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

por

STEFANI CASTILHOS

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 07 de julho de 2015 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dra. CRISTIANE KREUTZ

Prof. Dr. GILSON JUNIOR SCHIAVON

Prof. Dra. MORGANA SUSZEK GOLÇALVES

Prof. Dra. FLÁVIA VIEIRA DA SILVA MEDEIROS

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida, pela perfeição em nos criar a sua imagem e semelhança, pela sabedoria e perseverança para eu chegar até aqui.

Aos meus pais por sempre acreditar em mim, e não medir esforços para minha formação acadêmica e pessoal. Obrigada pelo carinho, pelo amor, pelas palavras de apoio e por toda paciência. Dedico esse trabalho a vocês, por estarem sempre ao meu lado me incentivando e me amando.

Ao meu companheiro Ronaldo por estar presente durante todo o tempo de graduação, pela paciência, pelo ombro amigo para eu chorar nos dias de desespero, pelo auxílio nas coletas para realização desse trabalho, por todo amor, carinho e confiança.

A minha orientadora Cristiane Kreutz, que desde o primeiro momento depositou em mim um voto de confiança, incentivando-me e mostrando-me os caminhos a serem percorridos. Obrigada pelas orientações, correções, por todo ensinamento. Ao meu co-orientador professor Gilson, pela disponibilidade, pelo empréstimo do equipamento e pelo auxílio durante a realização deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório Marcelo e Kassia, pelas vivências durante o período de estágio, pelos conhecimentos passados, e pelo auxílio durante a fase experimental. Ao pessoal da manutenção por estarem sempre disponíveis. Também a toda coordenação de Ambiental, por contribuírem para minha formação.

A professora Morgana, que acompanhou este trabalho desde o início, sempre transmitindo seu conhecimento, esclarecendo dúvidas. A professora Flávia por todas as sugestões.

Agradeço ao senhor Paulo dos Santos e a Lucimar, por abrirem as portas da indústria, possibilitando assim a coleta do efluente.

A minha grande amiga Paula, por sempre me incentivar durante a faculdade, e me ajudar nos momentos de dificuldades, compartilhando os momentos de incertezas e felicidades. Aos amigos de Campo Mourão que se tornaram uma família. Camila, Carla, Vanessa, Nayane, obrigada por todo apoio, pelos momentos vividos, levarei vocês para sempre em meu coração. Aos amigos de Cianorte, por todo apoio e companherismo. A todos os outros amigos de faculdade que fizeram parte da minha permanência nessa instituição.

RESUMO

CASTILHOS, S. EMPREGO DE OZONIZAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL. 2015. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo de ozonização no tratamento de efluente têxtil, de uma indústria localizada no município de Cianorte, Paraná. Foram realizados cinco ensaios de ozonização com vazão de ar ajustada em $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, durante sessenta minutos. Foram determinados os parâmetros físico-químicos temperatura do líquido, pH, turbidez, cor verdadeira, cor aparente, concentração de matéria orgânica (em termos de DQO bruta e DQO filtrada), sólidos totais e sólidos suspensos totais, do afluente e do efluente tratado. Os resultados indicaram que a ozonização apresentou remoções de 37,4% para turbidez, 60,6% para cor verdadeira, 52,2% para cor aparente, 70,0% para DQO bruta, 70,7% para DQO filtrada, 4,1% para sólidos totais e 31,0% para sólidos suspensos totais. Os resultados de cor e DQO foram ajustados aos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem para obtenção das constantes cinéticas aparentes. Os resultados experimentais de cor aparente e cor verdadeira nos ensaios se ajustaram melhor ao modelo cinético de 1ª ordem, de 2ª ordem para DQO bruta e 1ª ordem para DQO filtrada. Concluiu-se que esta tecnologia para tratamento de efluente foi satisfatória na remoção de cor verdadeira, cor aparente, DQO bruta e DQO filtrada, apresentando-se como alternativa viável a ser empregada em indústrias têxteis como tratamento.

Palavras-chave: Ozônio. Cor. DQO.

ABSTRACT

CASTILHOS, S. **OZONIZATION USE FOR THE TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATER**. 2015. 55 p. Work of Course Conclusion (Bachelor of Environmental Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Campo Mourao, 2015.

The purpose of this paper was to evaluate the efficiency of the ozonization process in the treatment of a textile effluent, from an industry located in the city of Cianorte, Paraná. Five ozonization tests were carried with air flow set at $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, for sixty minutes. The physicochemical parameters analysed were liquid temperature, pH, turbidity, true color, apparent color, concentration of organic matter (in terms of raw COD and filtered COD), total suspended solids and total solids, of the affluent and of the treated effluent. The results indicated that ozonization presented 37,4% for removal of turbidity, 60,6% for true color, 52,2% for apparent color, 70,0% for raw COD, 70,7% for filtered COD, 4,1% for total solids and 31,0% for total suspended solids. The results of color and COD were adjusted in the kinetic models of the 1st and 2nd order to obtain the apparent kinetic constants. The experimental results of apparent color and true color in the tests were best fitted to the kinetic model of first order, second order was more suitable for raw COD and first order for filtered COD. It was concluded that this technology for the wastewater treatment was effective in the removal of true color, apparent color, raw COD and filtered COD, presenting itself as a viable alternative to be used in textile industries as treatment.

Keywords: Ozone. Color. COD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do Sistema de Tratamento da Indústria Têxtil.....	21
Figura 2 – Geração de ozônio através do efeito corona.	22
Figura 3 – Aparato utilizado no tratamento do efluente têxtil.	23
Figura 4 – Coloração de uma amostra do afluente.....	32
Figura 5 – Resultados médios de temperatura do afluente e do efluente após ozonização.	34
Figura 6 – Resultados da variação de pH do afluente e do efluente após ozonização.	35
Figura 7 – Resultados médios da turbidez do afluente e do efluente após ozonização.	36
Figura 8 – Resultados médios de cor verdadeira do afluente e do efluente após ozonização. ...	37
Figura 9 – Resultados médios de cor aparente do afluente e do efluente após ozonização.....	38
Figura 10 – Redução da cor durante os 60 minutos de ozonização.	39
Figura 11 – Resultados médios de DQO bruta do afluente e do efluente após ozonização.	40
Figura 12 – Resultados médios de DQO filtrada do afluente e do efluente após ozonização.	40
Figura 13 – Resultados médios de ST do afluente e do efluente após ozonização.....	42
Figura 14 – Resultados médios de SST do afluente e do efluente após ozonização.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potenciais dos principais agentes oxidantes.....	15
Tabela 2 – Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utilizada.	24
Tabela 3 – Valores da caracterização físico-química do afluente têxtil coletado na ETE.	30
Tabela 4 – Resultados da geração de ozônio obtidos a partir do método iodométrico	33
Tabela 5 – Valores da caracterização físico-química do efluente.	34
Tabela 6 – Comparação dos resultados médios de remoção de DQO e cor.	41
Tabela 7 – Valores das constantes cinéticas, equação de ajuste e R^2 para cor verdadeira, cor aparente, DQO bruta e DQO filtrada.....	44
Tabela 8 – Resultados da velocidade de reação de remoção de cor verdadeira e aparente.	46
Tabela 9 – Resultados da velocidade de reação de remoção de DQO bruta e filtrada.....	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVO GERAL	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3 REVISÃO DA LITERATURA	11
3.1 INDÚSTRIA DE TINGIMENTO TÊXTIL.....	11
3.2 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE TÊXTIL.....	12
3.3 IMPACTOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	13
3.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	14
3.4.1 Processo de Ozonização.....	15
3.5 CONSTANTE CINÉTICA.....	18
4 MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1 REATOR DE OZÔNIO	22
4.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	24
4.2.1 Temperatura.....	25
4.2.2 pH (Potencial Hidrogeniônico).....	25
4.2.3 Turbidez	25
4.2.4 Cor Verdadeira e Cor Aparente	26
4.2.5 DQO (Demanda Química de Oxigênio)	26
4.2.6 Sólidos Totais e Suspensos	27
4.3 ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO	27
4.4 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS.....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AFLUENTE	30
5.2 GERAÇÃO DE OZÔNIO	32
5.3 EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO	33
5.4 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS.....	43
6 CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a indústria têxtil tem um importante valor econômico-social e expressiva quantidade de mão de obra, empregando diretamente 1.500.000 trabalhadores (PORTO; SCHOENHALS, 2012).

Em 2007 o Brasil importou 158,4 mil e exportou, no mesmo período, 62 mil toneladas de corantes e pigmentos. Diante dos números, pode-se avaliar a importância que este segmento representa para a economia do país (ABIQUIM, 2012).

As indústrias têxteis utilizam esta grande quantidade de corantes, consumindo assim água limpa nos processos de produção, que retornam ao ambiente como efluente (ABIQUIM, 2012; ZANONIE; CARNEIRO, 2001).

A crescente demanda por água e a má qualidade de vários mananciais, tanto superficiais quanto subterrâneos, têm contribuído para o aumento da escassez de água para consumo humano. Sendo assim, o tratamento de águas residuárias se torna extremamente necessário, uma vez que trata-se de um efluente com potencial tóxico para o meio ambiente, especialmente para os ambientes aquáticos (RODRIGUES, 2004).

As lavanderias têxteis surgem como apoio às indústrias de confecções. Os efluentes procedentes dessas lavanderias são caracterizados por apresentar altas cargas de poluentes, originadas pelo descarte da água residual dos banhos de tingimento. Estes, por sua vez, são constituídos principalmente por corantes, surfactantes, compostos orgânicos e inorgânicos, os quais são removidos após a lavagem do material que sofreu tingimento (ZANONIE; CARNEIRO, 2001).

O efluente gerado em lavanderia têxtil apresenta características como forte coloração, uma alta concentração de sólidos suspensos, significativas variações no pH, temperatura elevada e concentrações de DQO (demanda química de oxigênio) que giram em torno de 600 mg.L⁻¹ a 2000 mg.L⁻¹ (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006). Deste modo, é fundamental que esse efluente passe por tratamentos adequados, antes do seu lançamento, para atender aos parâmetros exigidos pela legislação, evitando a degradação ambiental.

Métodos clássicos utilizados no tratamento de efluentes têxteis incluem diferentes combinações de processos biológicos, físicos e químicos. Visto que as

moléculas de corantes são complexas e estáveis, são difíceis de serem degradadas biologicamente e, portanto, não podem ser tratadas eficientemente por apenas um processo, como por exemplo, lodos ativados. Para atingir a eficiência de tratamento, deve-se optar pela combinação de métodos biológicos, químicos e físicos. Entretanto, esses processos têm o inconveniente de gerar uma grande quantidade de lodo, resultando num alto custo operacional para o tratamento e descarte destes materiais (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O uso do ozônio é uma alternativa ambientalmente viável para o tratamento desse efluente, apresentando vantagens no que diz respeito à utilização de produtos químicos e dispensando o uso da água, possibilitando também uma economia de energia (HEISE, 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's), dos quais a ozonização faz parte, também têm sido utilizados em combinação com os métodos clássicos, de modo a fornecer uma eficiente remoção de cor, demanda química de oxigênio(DQO) e carbono orgânico total (COT) dos efluentes têxteis(RODRIGUES, 2004).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho de conclusão de curso foi avaliar o processo de ozonização no tratamento de um efluente têxtil. A unidade industrial da qual foi coletado o efluente localiza-se no município de Cianorte, Paraná. A indústria presta serviços de lavagens de jeans e tingimento de roupas confeccionadas, utilizando laser e jatos, beneficiando mais de um milhão de peças por mês.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do processo de ozonização no tratamento de um efluente têxtil, de uma indústria localizada no município de Cianorte, Paraná.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o efluente têxtil bruto por meio da determinação de parâmetros físico-químicos;
- Realizar ensaios de ozonização;
- Caracterizar o efluente tratado por meio de determinação dos mesmos parâmetros físico-químicos;
- Avaliar a eficiência do processo de ozonização na remoção de cor verdadeira e DQO do efluente têxtil;
- Avaliar a qualidade do efluente tratado em relação aos padrões de lançamento exigidos por lei;
- Determinar as constantes cinéticas de remoção da cor e DQO.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 INDÚSTRIA DE TINGIMENTO TÊXTIL

Na história de nossa civilização, desde os primórdios, nossos ancestrais utilizavam pigmentos naturais nas suas formas de expressão. Os primeiros escritos utilizando tintas, datam de 2500 aC, foram encontrados na China, e tem sido observado que a história dos corantes caminha ao lado da história humana (SILVA, 2006).

No Brasil, hectares de mata nativa foram devastados para obtenção do corante proveniente da árvore Pau-Brasil, para atender à corte Portuguesa em 1501, e a partir de então, o ritmo exploratório se acelerou (BELTRAME, 2000).

Os corantes naturais foram sendo substituídos desde o início do século XX, com o surgimento dos corantes sintéticos, por não serem mais economicamente competitivos. Os corantes e pigmentos comerciais, disponíveis atualmente no mercado, são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos inorgânicos importantes (ZANONIE; CARNEIRO, 2001).

As lavanderias no setor têxtil surgem como apoio às indústrias de confecções de jeans. Esse tipo de empreendimento realiza atividades como alvejamento, tingimento, amaciamento, secagem, centrifugação, desengomagem e acabamento. Em resumo, pode-se expressar que as atividades na indústria de tingimento têxtil têm seu início com o recebimento das roupas já confeccionadas, e termina com a expedição aos clientes das peças lavadas e com características dos tecidos modificadas. Todo o processamento realizado é sequenciado e envolve tratamentos químicos e físicos (ITABOBOHY; SILVA, 2006).

A indústria têxtil está presente em todo Brasil, onde os estados de Santa Catarina e São Paulo representam os maiores pólos em volume de produção (HASSEMER; SENS, 2002).

O estado do Paraná é o terceiro maior pólo da indústria têxtil, sendo o município paranaense de Cianorte, um dos mais importantes no setor de confecção do Brasil, possuindo, em média, 600 marcas registradas e gerando cerca de 15 mil

empregos diretos e aproximadamente 30 mil indiretos, em toda a região (PORTO; SCHOENHALS, 2012).

A indústria da qual foi coletado o efluente para realização do presente trabalho oferece os serviços de lavagem e tingimento de roupas para as maiores e mais importantes marcas comercializadas no país e exterior, e é considerada uma das maiores lavanderias têxteis da América Latina (PORTO; SCHOENHALS, 2012).

3.2 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE TÊXTIL

A indústria têxtil gera grandes volumes de efluentes, que se não corretamente tratados, causam sérios problemas de poluição ambiental. Cerca de 100 m³ de água são consumidos em média para cada tonelada de tecido processado, gerando 100 kg de DQO (HASSAMER; SENS, 2002). De acordo com Somensi et al. (2007), tal indústria é responsável pela geração de efluentes com elevados níveis de coloração, devido à presença de corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento.

Os efluentes são provenientes dos processos de polimento, tinturaria, estampagem e acabamento, pois cada etapa dessas requer lavagens sucessivas. Devido à variedade de processos que envolvem essa atividade industrial, o efluente têxtil contém uma mistura complexa de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, que são liberadas durante as várias operações industriais (SILVA, 2006).

Ainda segundo Silva (2006), o conteúdo de poluentes no efluente depende da natureza e da quantidade de impurezas presentes nas fibras, e da intensidade do processo.

A forte coloração é a característica mais notória do efluente têxtil. O problema da cor está associado a utilização dos corantes, especialmente aos corantes solúveis em água que são adsorvidos em quantidade insignificante (menos de 25%) e, portanto, saem nos efluentes das estações de tratamento (HASSEMER; SENS, 2002).

Altas concentrações de sólidos suspensos totais (cerca de 3000 mg.L⁻¹) e altos teores de matéria orgânica, que variam em média, de 600 mg.L⁻¹ a 2000 mg.L⁻¹,

são comuns em efluentes de polimento de fibras naturais, devido à remoção de impurezas como: cera, sabão, detergente, solvente, além de praguicidas que podem estar presentes. Podem-se considerar outras características do efluente têxtil, a sua baixa degradabilidade por processos biológicos, além da presença de compostos recalitrantes que podem estar associados à toxicidade crônica e aguda (ALMEIDA et al., 2004; BELTRAME, 2000).

Além disso, podem ser observadas significativas variações no pH, que pode passar de extremamente ácido como 0,3 para básico, atingindo valores de 12,40, elevada temperatura (em média 40°C a 50°C), considerável quantidade de metais pesados e a presença de compostos orgânicos clorados e surfactantes (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; BELTRAME, 2000).

3.3 IMPACTOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Por consumir cerca de 40 litros de água por cada peça de jeans que é beneficiada, e devido a aplicação de substâncias químicas, as indústrias têxteis geram grandes volumes de efluentes, contendo altas cargas de compostos orgânicos fortemente coloridos, que podem interferir nos processos fotossintéticos naturais, ocasionando assim prejuízos a médio e longo prazo, principalmente à biota aquática (SILVA, 2006; PORTO; SCHOENHALS, 2012).

O alto consumo de água em seus processos pode ter potencial para aplicar técnicas que viabilizem o reuso. Uma das principais dificuldades está na problemática de tratamento dos efluentes, já que estes vêm com uma grande carga de matéria orgânica não biodegradável (MARTINS, 2011).

Além da problemática da geração de efluentes, de acordo com Bastian e Rocco (2009), os principais impactos ambientais da indústria têxtil podem ser expressos por:

- A poluição do ar por emissões de compostos orgânicos voláteis, que são decorrentes do processo de desengomagem, e também a geração de resíduos sólidos, devido à retirada de fibras do material têxtil durante as operações de desengomagem, lavagem e secagem. No processo de alvejamento ocorrem emissões de compostos clorados;

- Resíduos perigosos oriundos de embalagem ou mesmo do uso de produtos químicos, e a geração de lodos biológicos de tratamento são outros fatores que podem causar contaminação do solo e de corpos hídricos, caso não seja realizada a destinação final correta dos mesmos;

- Diversos equipamentos utilizados nas sucessivas etapas da indústria de tingimento têxtil podem ser fonte potencial de emissões de ruído e de vibração, que se não controladas podem gerar incômodo à vizinhança das indústrias.

3.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A diversidade de produtos químicos empregados nos processos da indústria de tingimento têxtil e os esquemas de produção empregados atribuem problemas característicos ao efluente, como a toxicidade e a não biodegradabilidade. Para o controle da poluição causada por efluentes industriais, o procedimento mais comum tem sido a adoção de tecnologias de tratamento (FREITAS, 2002).

Para atender os padrões de lançamento exigidos por lei, as tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes têxteis podem ser divididas em três grandes grupos: (a) biológico: aeróbio, anaeróbio e enzimático; (b) físico-químicos: coagulação/floculação, processo eletrolítico, adsorção, processos com membranas; (c) processos oxidativos avançados: reativo de fenton, foto-fenton, fotocátalise, processo H_2O_2/UV e ozonização (BRAILE; CAVALCANTI, 1993; SOMENSI et al., 2007).

A opção por uma determinada técnica de tratamento ou pela combinação entre duas ou mais técnicas é o que define um sistema de tratamento. Trabalhos recentes têm proposto o uso de processos integrados (MORAES; ZAMORA, 2005; MARTINS, 2011).

Segundo Nunes (1996) os sistemas físico-químicos por coagulação-floculação, são os mais utilizados nos sistemas de tratamentos de efluentes industriais, porém removem parcialmente a carga orgânica, necessitando na maioria das vezes um tratamento complementar.

3.4.1 Processo de Ozonização

A ozonização faz parte dos processos oxidativos avançados (POA's), que são tecnologias que utilizam um agente oxidante (como por exemplo o O_3 , H_2O_2) e/ou catalisadores (Fe, Mn) na presença ou não de fonte de irradiação, para gerar radicais livres de hidroxila (OH^\cdot), altamente reativos, capazes de mineralizar substâncias orgânicas presentes nos efluentes industriais (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

O ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido ao seu elevado potencial de oxidação, superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 e o cloro, como pode ser observado na Tabela 1. Em determinadas condições, o ozônio leva à formação de radical hidroxila, cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado (ALMEIDA et al., 2004).

Tabela 1 – Potenciais dos principais agentes oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial (Volts)
Radical Hidroxila (OH^\cdot)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,50
Cloro (Cl)	1,36
Oxigênio (O^{2-})	1,23

Fonte: Adaptado de Silva (2006); Rodrigues (2004).

O ozônio é um gás que pode apresentar-se incolor à azul instável, possui solubilidade na água, para uma pressão parcial igual a 1atm na fase gasosa, de 570 mg.L^{-1} a 20°C , ou seja, 12 vezes menor do que a do cloro nas mesmas condições (SILVA, 2006).

Considerado como gás alotrópico do oxigênio, o ozônio teve como aplicação inicial a desinfecção de água para abastecimento, a fim de remover cor, sabor e odor. Alguns pesquisadores constataram um odor peculiar e irritante quando o oxigênio era submetido a descargas elétricas. Em uma atmosfera que contém mais de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$, este gás é considerado perigoso e a contínua exposição a concentrações moderadas causa irritação ao sistema respiratório e as mucosas

oculares. Este gás em concentrações maiores e com aumento do tempo de exposição causa dores de cabeça e náuseas. Entretanto, a ingestão indireta através da água ozonizada não apresenta perigo ao ser humano, pois dissolvido na água, sua presença é relativamente curta (AZEVEDO, 2003; ORNELAS; AISSE, 2004).

Devido à instabilidade do ozônio, cerca de 15 minutos, à pressão atmosférica e temperatura de 25°C, sua armazenagem não é considerada, tornando-se necessária sua geração “*in situ*”. O ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O₂ a luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga corona, sendo a última a mais utilizada comercialmente (SOMENSI et al., 2007; SILVA, 2008).

As principais aplicações do ozônio são o tratamento de água para consumo humano, efluentes industriais com alto teor de compostos orgânicos, tratamento de lixívia e chorume, processos de lavagem e desinfecção de frutas, processo de branqueamento, limpeza de piscinas, entre outros (ORNELAS; AISSE, 2004).

O processo de ozonização é uma alternativa potencial para a descoloração do efluente, apresentando como resultados baixas concentrações de cor, DQO, turbidez, adequando o efluente para ser lançado ao meio ambiente, ou retornar ao processo (HASSEMER; SENS, 2002).

As vantagens do uso do ozônio, de acordo com Ornelas e Aisse (2004) são:

- O ozônio é 3.125 vezes mais rápido do que o cloro na inativação de bactérias, sendo 100 vezes mais solúvel em água;
- Não produz toxinas na água;
- É gerado no local de utilização;
- Quando consumido, decompõe-se naturalmente em oxigênio;
- Gastos com transporte, manuseio e estoque não são necessários;
- No tratamento de águas e alimentos configura tecnologia de fácil manejo, apresentando resultados satisfatórios;
- Os subprodutos orgânicos da ozonização de efluentes domésticos tratados a nível secundário apresentam pouca ou nenhuma toxicidade a nível agudo;
- A redução da cor, mesmo em dosagens baixas necessárias para desinfecção, tem se mostrado efetiva.

A aplicação do processo de ozonização no tratamento do efluente têxtil tem se mostrado bastante eficiente na descoloração do efluente, na oxidação de compostos refratários, na remoção da toxicidade e no aumento da biodegradabilidade do efluente. É capaz de converter compostos de alto peso molecular em ácidos orgânicos de reduzida massa molar, além de promover alterações na estrutura química da molécula. Além disso, o fato do sistema não gerar resíduos sólidos (como no caso do lodo ativado) e ser de fácil instalação e operação torna sua aplicação ainda mais atrativa (ALMEIDA et al., 2004).

A principal desvantagem do processo de ozonização é a toxicidade dos produtos formados. As moléculas de corantes possuem nitrogênio, cloro e enxofre (N, Cl, S) e a oxidação destas moléculas podem gerar novas moléculas de toxicidade superior aquela original. A eficiência do ozônio na remoção de amônia é baixa (BELTRAME, 2000).

Embora os custos de produção do ozônio tenham diminuído nos últimos anos, a ozonização é ainda um processo de alto custo. Outras desvantagens do processo são a alta reatividade e instabilidade do agente oxidante, impedindo seu transporte, armazenamento e permanência por longo período na água. Em casos de compostos difíceis de serem degradados, a relação custo benefício da ozonização até a transformação em CO_2 e H_2O nem sempre é favorável devido as altas dosagens. Em casos como este, pode-se aplicar o ozônio como um pré-tratamento (RODRIGUES, 2004)

Ainda segundo Rodrigues (2004), estudos aplicando ozônio no tratamento de efluentes da indústria têxtil demonstram a melhoria no processo de coagulação e floculação devido à formação, após a ozonização, de grupos carboxílicos e fenólicos, os quais auxiliam a adsorção de compostos orgânicos e hidróxidos metálicos.

3.5 CONSTANTE CINÉTICA

Os métodos cinéticos de análise representam medições feitas sob condições dinâmicas, nas quais as concentrações de um reagente ou parâmetro estão mudando em função do tempo (SKOOG et al., 2008). Sendo assim, observa-se a importância da determinação da constante cinética em trabalhos que envolvem reações químicas, como por exemplo, na remoção de cor de um efluente têxtil.

A cinética química é o estudo da velocidade das reações, de como a velocidade varia em função das diferentes condições e quais os mecanismos de desenvolvimento de uma reação (LEVENSPIEL, 2000).

Segundo Skoog et al. (2008) o mecanismo de uma reação química consiste em uma série de equações químicas que descrevem as etapas elementares individuais que levam a formação dos produtos a partir dos reagentes. Muito do que se sabe sobre os mecanismos foi adquirido com base em estudos nos quais a velocidade na qual os reagentes são consumidos ou os produtos são formados, é medida em função de variáveis com as concentrações dos reagentes, produtos, a temperatura, a pressão, o pH e a força iônica. Esses estudos levam a uma lei de velocidade empírica.

Para Fogler (2002), em uma investigação cinética procura-se estabelecer uma lei que exprima a variação da velocidade de acordo com as concentrações dos reagentes e assim podem-se determinar as velocidades específicas.

A velocidade de uma reação química pode ser definida como a variação na concentração de uma espécie dividida pelo tempo que a mudança leva para ocorrer. Para obter a velocidade de uma reação em um determinado instante, uma maneira é traçar a tangente no ponto correspondente do gráfico concentração *versus* tempo (ROJAS, 2002).

Do ponto de vista cinético, as reações podem ser classificadas em elementares e não elementares. As reações elementares são aquelas que ocorrem em uma só etapa, e para elas a equação estequiométrica traduz o mecanismo pelo qual a reação ocorre: $A + B \rightarrow P$. Reações não elementares são aquelas que ocorrem por meio de várias etapas elementares, cada uma com uma expressão de velocidade própria, ou seja, a estequiometria não coincide com sua cinética (LEVENSPIEL, 2000).

De acordo com Sperling (1996) 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:

$$r = kC^n \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

r = taxa de reação ($\text{mg.L}^{-3}.\text{h}^{-1}$);

k = constante da reação (h^{-1});

C = concentração do reagente (mg.L^{-3});

n = ordem da reação.

Matematicamente, k é a velocidade da reação quando as concentrações são unitárias. A constante de velocidade k tem dimensões que dependem da ordem da reação (ROJAS, 2002).

Para Skoog et al. (2008) os principais fatores que podem afetar os valores de k são: a) temperatura; b) presença de catalisadores; c) presença de substâncias tóxicas; d) disponibilidade de nutrientes e fatores de crescimento; e) pH; f) outras condições ambientais.

O termo 'n' define a ordem da reação. Se $n=0$, reação de ordem zero; se $n=1$, reação de primeira ordem; se $n=2$, reação de segunda ordem; se $n=k$, reação de k-ésima ordem (ROJAS, 2002).

As reações de ordem zero são aquelas que a reação independe da concentração do reagente. Considerando o desaparecimento via mecanismos de degradação, a concentração de dada espécie é alterada numa taxa constante no tempo, ou seja, a concentração decai linearmente. As reações de primeira ordem ($n=1$) são aquelas nas quais a taxa de mudança da concentração da substância é proporcional à primeira potência da concentração. No caso da degradação, a concentração decai exponencialmente. Nas reações de segunda ordem a taxa de reação é proporcional ao quadrado da concentração do reagente (SPERLING, 1996; PATZA, 2006).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O efluente foi coletado em uma indústria de lavanderia têxtil, localizada no município de Cianorte, Paraná, durante o período de 27 de março a 8 de maio de 2015.

A lavanderia têxtil possui uma estação de tratamento de efluentes (ETE) que combina processos físico-químicos e biológicos, o que possibilita o lançamento do efluente em um corpo hídrico localizado aos fundos da indústria, bem como o reuso de 50% do volume de efluente tratado.

O ponto de coleta foi no tanque separador de areia (Figura 1), antes do início do tratamento realizado pela empresa, sendo coletado para cada amostragem o volume de 20 litros. O efluente foi armazenado em embalagens plásticas limpas de 20 litros, e acondicionado sob refrigeração. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental da UTFPR, campus de Campo Mourão.

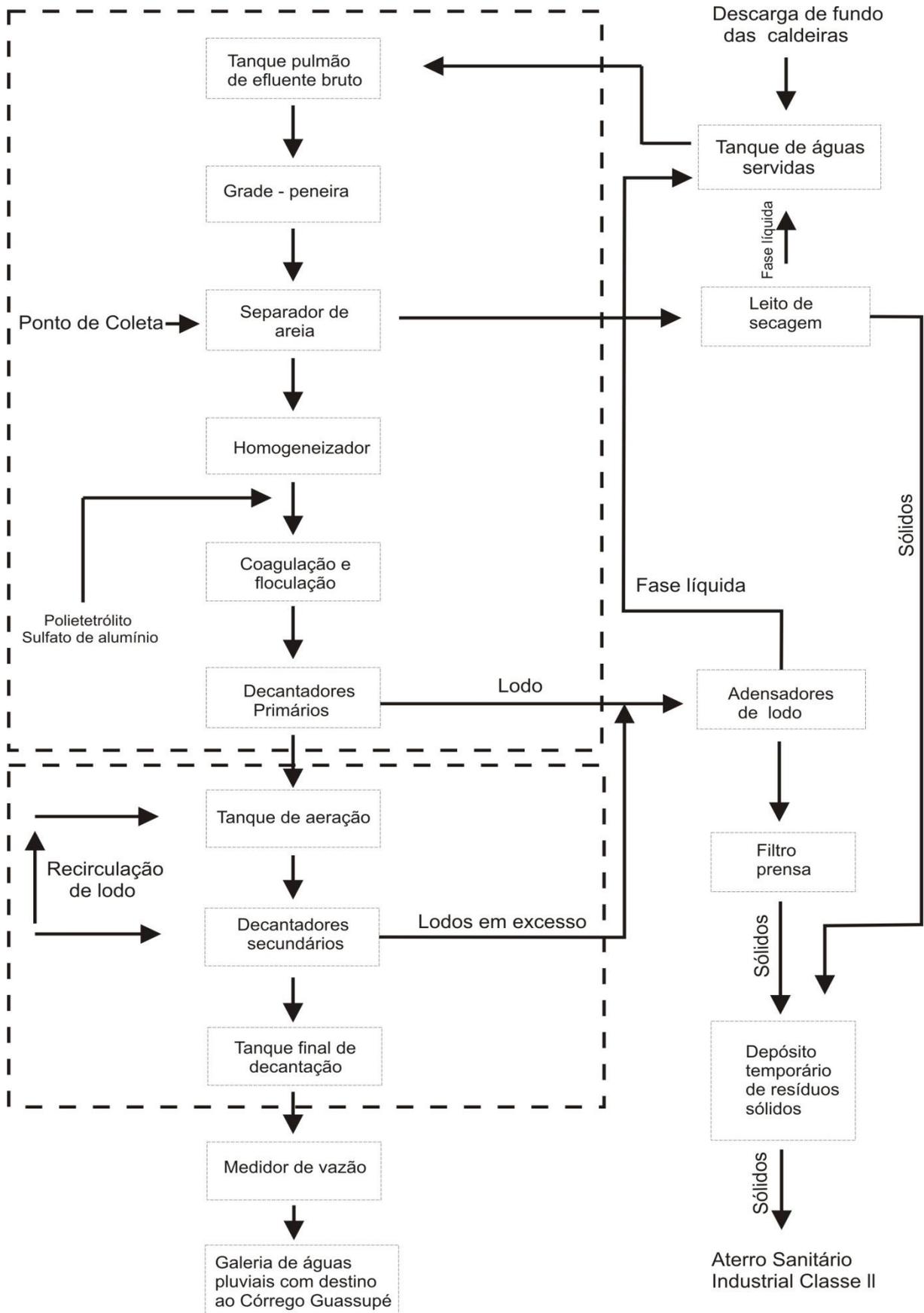


Figura 1 – Fluxograma do Sistema de Tratamento da Indústria Têxtil.
 Fonte: Autoria própria (2015).

4.1 REATOR DE OZÔNIO

Os ensaios de ozonização foram realizados em um reator fabricado e concedido gentilmente para realização desse projeto pelo professor Dr. Gilson Junior Schiavon, do Departamento Acadêmico de Engenharia Eletrônica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus de Campo Mourão.

A geração de ozônio ocorreu pelo efeito corona, que consiste em uma descarga elétrica de alta tensão em um tubo de inox, chamado de reator de ozônio. Através do tubo, aplica-se uma descarga elétrica de alta tensão juntamente com um fluxo de ar, no qual o oxigênio faz um escoamento laminar passando por um processo de descarga elétrica pulsante, gerada por meio de um conversor *flyback* elevador de tensão (SCHIAVON, 2012).

Quando esta tensão excede o potencial de ionização do material dielétrico, os elétrons livres são impulsionados a altas velocidades, rompendo por meio do impacto as duplas ligações das moléculas de oxigênio (O_2) presentes no ar. Esses átomos se rearranjam em três moléculas de oxigênio (O), formando assim a molécula de ozônio (O_3) (Figura 2).

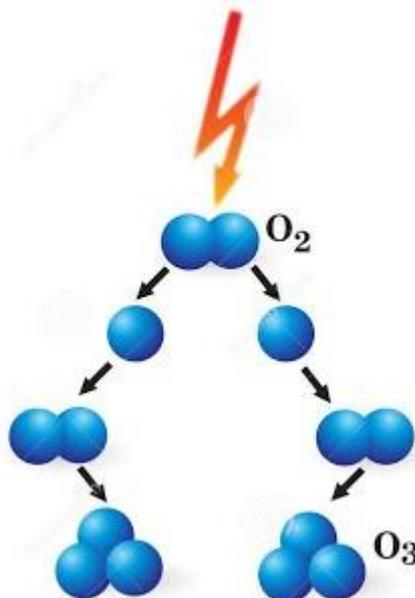


Figura 2 – Geração de ozônio através do efeito corona.
Fonte: Adaptado de Dreamstime (2015).

Outros elementos constituintes do sistema eram: fonte chaveada em alta frequência, conversor elevador de tensão (*flyback*) e circuitos de proteção e sinalização.

O gerador de ozônio foi alimentado com a fonte chaveada em alta frequência. O ozônio foi injetado por meio de um tubo Venturi. O aparato completo utilizado para realização deste trabalho consiste em dois reatores de ozônio interligados por meio de tubulações a uma cuba, na qual eram despejados 10 litros de efluente têxtil a ser tratado (Figura 3).



Figura 3 – Aparato utilizado no tratamento do efluente têxtil.
Fonte: Autoria própria (2015).

A vazão de alimentação de ar no reator pode alcançar no máximo $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, e nesse trabalho a vazão foi ajustada em $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo determinada pelos ensaios de geração de ozônio.

A geração de ozônio no equipamento foi medida por meio de ensaios de ozonização, realizados em triplicata pelo método iodométrico, através de titulação indireta, de acordo com procedimentos descritos em Eaton et al. (2005).

Trevizani (2012) reportou geração de ozônio mínima de $1075,00 \text{ mgO}_3\cdot\text{h}^{-1}$ e máxima de $1094,70 \text{ mgO}_3\cdot\text{h}^{-1}$, utilizando uma vazão de ar de $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. A autora constatou que para vazões menores ou maiores, as produções de ozônio foram similares, e inferiores aquelas verificadas para vazão de ar de até $9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

O cálculo da geração de ozônio foi expresso pela Equação 2.

$$P = \frac{N_{tio}V_{tio}V_{KI}}{tV_{am}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

P = produção de ozônio (mg/h);

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

V_{tio} = volume do tiossulfato (mL);

V_{KI} = volume da solução de iodeto de potássio (mL);

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

t = tempo de contato (min).

4.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros investigados no estudo da caracterização do afluente e efluente tratado seguiram os métodos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utilizada.

Parâmetros	Método de Análise	Referência
Temperatura	Termométrico	-
pH	Potenciométrico	Eaton et al. (2005)
Turbidez	Turbidímetro	-
Cor verdadeira	Espectofotométrico	Eaton et al. (2005)
Cor aparente	Espectofotométrico	Eaton et al. (2005)
DQO*	Espectofotométrico	Eaton et al. (2005)
Sólidos totais	Gravimétrico	Eaton et al. (2005)
Sólidos suspensos	Gravimétrico	Eaton et al. (2005)

*DQO para amostras brutas e filtradas.

4.2.1 Temperatura

A temperatura de um efluente é um parâmetro importante devido ao seu efeito na vida aquática. Quando elevada, torna o oxigênio menos solúvel.

A temperatura foi determinada "*in loco*" no ato da coleta do efluente, utilizando um termômetro convencional, sendo o mesmo utilizado para determinação da temperatura do efluente ozonizado.

4.2.2 pH (Potencial Hidrogeniônico)

O pH é um parâmetro importante pois condiciona as reações químicas do meio, e sua elevação pode causar reduções na fotossíntese.

A determinação de pH das amostras foi realizada também "*in loco*" no ato da coleta do efluente, utilizando-se fitas medidoras de pH da marca Qualividros, devido o fato de não ser viável o transporte do pHmetro para cidade onde foram realizadas as coletas.

O pH do efluente ozonizado foi determinado pelo método potenciométrico a partir de um pHmetro Schott Gerate modelo CG 818.

4.2.3 Turbidez

A turbidez interfere nos processos biológicos que ocorrem na água porque interfere no processo de transmissão da luz.

A leitura da turbidez foi realizada em um turbidímetro da marca PoliControl modelo AP 2000.

4.2.4 Cor Verdadeira e Cor Aparente

A cor de um efluente pode estar relacionada com sua idade. Efluentes novos apresentam uma cor clara, cinza acastanhada. Com o tempo, há um aumento da concentração e de condições anaeróbias e a cor se torna cinza escuro a preto. Além da poluição visual, a cor impede a passagem da luz necessária para realização da fotossíntese, responsável pela produção de parte do oxigênio necessário para degradação da matéria orgânica via aeróbia.

Para determinação da cor verdadeira, as amostras foram filtradas por um sistema a vácuo utilizando membranas filtrantes, para remoção da turbidez. Logo após realizou-se a leitura da cor em um espectrofotômetro HACH modelo DR/5000, de acordo com a metodologia Eaton et al. (2005), sendo seu resultado expresso em mg/L.PtCo. O comprimento de onda foi de 455 nm. O mesmo método foi utilizado para leitura da cor aparente.

4.2.5 DQO (Demanda Química de Oxigênio)

A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar quimicamente a matéria orgânica de uma água residuária, sem a intervenção de micro-organismos. Ela determina a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação de substâncias biodegradáveis ou não.

Após o preparo das amostras, através do método determinado por Eaton et al. (2005), os tubos foram colocados em um bloco digestor de DQO da marca PoliControl a uma temperatura de 150°C, onde permaneceram por duas horas. Depois de retirados e atingido a temperatura ambiente leu-se a absorbância a 620 nm por meio de um espectrofotômetro HACH modelo DR/5000, e fez-se a análise utilizando uma curva de calibração previamente elaborada.

4.2.6 Sólidos Totais e Suspensos

Refere-se a substâncias remanescentes do processo de evaporação da amostra de água e sua secagem subsequente.

A determinação dos ST e SST seguiram a metodologia determinada por Eaton et al. (2005). Para calcinação do material utilizou-se um forno tipo Mufla e para secagem uma estufa Fanem modelo Orion 520. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica Celtac modelo FA-2104N.

4.3 ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO

Foram realizados cinco ensaios de ozonização, onde o tempo e a concentração de ozônio foram definidos em ensaios preliminares, com o efluente coletado na indústria, para determinação de suas concentrações ótimas de remoção de cor e DQO, visto que os mesmos dependeram das características do efluente.

Sendo assim, as amostras foram ozonizadas pelo tempo de 60 minutos. Durante os tempos de 2, 6, 12, 18, 24, 30, 36, 40 e 48 minutos, alíquotas de amostras do efluente ozonizado eram coletadas para medidas dos parâmetros cor e DQO, possibilitando assim a elaboração de um perfil de amostragem temporal, para verificação da eficiência do processo de ozonização, quanto a remoção de cor (verdadeira e aparente) e matéria orgânica, medida em termos de DQO de amostras bruta e filtrada.

Ao final da ozonização de 60 minutos, alíquotas do efluente foram coletadas para determinação de todos os parâmetros físico-químicos investigados (Tabela 2).

Com base nos resultados do processo de ozonização, o efluente tratado foi comparado com os valores máximos de lançamento permitidos para temperatura e pH, estabelecidos pelo CONAMA 430/2011, que altera e complementa a Resolução 357/2005 do CONAMA, e para os parâmetros cor e DQO realizou-se comparação com os valores máximos de lançamento estabelecidos nas condicionantes da licença de operação da indústria.

4.4 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS

Os resultados dos parâmetros cor verdadeira, cor aparente, DQO bruta e DQO filtrada foram ajustados pelas constantes cinéticas de 1ª (k_1) e 2ª ordem (k_2) de acordo com Levenspiel (2000), utilizando os resultados obtidos pela caracterização do efluente.

Para a determinação da constante cinética de 1ª ordem foi utilizada a Equação 3, que foi linearizada resultando na Equação 4.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

k = constante de velocidade de primeira ordem;

C = concentração no tempo t ;

C_0 = concentração inicial;

t = tempo (min).

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

k = constante de velocidade de primeira ordem;

C = concentração no tempo t ;

C_0 = concentração inicial;

t = tempo (min).

Para o cálculo da constante cinética de 2ª ordem foi utilizado a Equação 5, já linearizada:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

k= constante de velocidade de segunda ordem;

C = concentração no tempo t;

C₀= concentração inicial;

t= tempo (min).

Para o cálculo das taxas de reação, foi utilizada a Equação 1 anteriormente citada, onde as velocidades foram encontradas com base na concentração calculada pelo ajuste do modelo cinético.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse tópico serão apresentados os resultados e as discussões sobre os parâmetros analisados para o afluente, e após os ensaios de ozonização, durante o período que compreende os meses de abril a maio.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AFLUENTE

Os resultados dos parâmetros físico-químicos de temperatura do líquido, pH, turbidez, cor (verdadeira e aparente), DQO (bruta e filtrada), sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), bem como os valores mínimos, máximos e desvio padrão, e os valores estipulados para lançamento em corpos hídricos pela legislação ambiental vigente, são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores da caracterização físico-química do afluente têxtil coletado na ETE.

Parâmetros	N	Mín	Máx	Média	DP	VMP
Temperatura (°C)	15	29	32	30,2	0,8	<40*
pH	15	5	6	5,3	0,5	5-9*
Turbidez (NTU)	15	63,8	90,9	81,4	7,7	-
Cor verdadeira(mg/LPtCo)	15	90	210	151,4	38	<75**
Cor aparente (mg/LPtCo)	15	336	425	391,8	33,9	-
DQO bruta (mg.L ⁻¹)	5	169,7	964,7	446,2	363,2	<125**
DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	5	127,2	662,2	258,2	228,0	-
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	15	1078	2478	1895,7	484,7	-
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	15	34	286	132,8	64,9	-

Legenda: Número de amostras (N); Valor mínimo (Mín); Valor máximo (Máx), Desvio Padrão (DP); Valor Máximo Permitido pela legislação vigente (VMP).

*Valores referentes ao CONAMA 430/2011.

**Valores referentes as condicionantes da licença de operação da indústria.

Pelos resultados apresentados na Tabela 3 é possível observar que os valores de pH e temperatura não sofreram significativas alterações, em todos os ensaios, ficando entre 5 e 6, e entre 29°C e 32°C, respectivamente.

Caracterizando a água residuária na mesma indústria, durante os meses de abril a junho de 2012, Porto e Schoenhals (2012) obtiveram valores médios de pH

de 8,18, e apontaram que não sofreram significativas variações durante os tempos das análises. Saia e Daniel (2000) consideram o pH um fator importante no processo de oxidação. Em soluções com baixos valores de pH ($\text{pH} = 3$) e na presença de radicais sequestrantes, tal como os íons bicarbonatos, que consomem os radicais hidroxila, há o favorecimento das reações diretas do ozônio. Freitas (2002) teve como resultados da caracterização físico-química de um afluente coletado em uma indústria têxtil localizada no Vale do Itajaí, SC, valores médios de pH de 6,95, a temperatura média de 22,8°C.

Ainda quanto aos valores de pH e temperatura, observa-se que os resultados do presente estudo, encontram-se dentro dos valores considerados aceitáveis pela legislação vigente (Resolução 430/11 do CONAMA), a qual indica faixa de pH entre 5 e 9 e temperatura inferior a 40°C.

Os valores obtidos neste trabalho para turbidez variaram em média de 81,4 NTU, sendo menores que valores reportados por Hassamer e Sens (2002) que apresentaram, para o afluente têxtil analisado em seu trabalho, valor médio de turbidez de 270 NTU.

O afluente apresentou concentrações de matéria orgânica máxima, em termos de DQO bruta de 964,7 mg.L^{-1} , muito acima do exigido pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) através de sua condicionante descrita na licença de operação da indústria (abaixo de 125 mg.L^{-1}); e concentrações de sólidos totais máxima de 2478 mg.L^{-1} .

Bassani (2010) diz que a DQO é um dos parâmetros mais importantes por tornar possível a medida de um resíduo orgânico em termos de quantidade de oxigênio requerida para sua oxidação até dióxido de carbono e água. Pasqualini (2010) enfatiza que o ozônio oxida compostos orgânicos de maneira a torná-los biodegradáveis, podendo ser removidos por filtração biológica posterior. Quando há presença de ferro e manganês no afluente, o ozônio pode formar óxidos insolúveis, que podem ser removidos por sedimentação ou filtração.

Para cor aparente o valor máximo obtido foi de 425 mg/LPtCo e após a remoção da turbidez o valor máximo obtido, caracterizando o parâmetro cor verdadeira foi de 210 mg/LPtCo . Nota-se que os valores para cor estão acima dos valores exigidos pelo IAP através da condicionante descrita na licença de operação da indústria, que exige valor menor que 75 mg/LPtCo para lançamento em corpos hídricos.

Conforme pode ser observado na Figura 4, a coloração escura, representada pela cor azul, é indicativa da presença de quantidade de compostos dissolvidos e em suspensão, além da presença de corantes.



Figura 4 – Coloração de uma amostra do afluente.
Fonte: Autoria própria (2015).

Com base nos resultados obtidos, verifica-se a complexidade que as águas residuárias de lavanderias têxteis podem apresentar. A partir da caracterização do afluente, foi possível reconhecer quais os principais parâmetros que devem ser melhorados para sua disposição final.

5.2 GERAÇÃO DE OZÔNIO

Os resultados obtidos nos testes de geração de ozônio, com vazões de ar estabelecidas em 4 L.min^{-1} e 8 L.min^{-1} são apresentados na Tabela 4.

A média da geração de ozônio obtida pelos ensaios realizados em triplicata para vazão de 4 L.min^{-1} foi de $292,0 \text{ mgO}_3\text{.h}^{-1}$, e para vazão de 8 L.min^{-1} a média foi de $420,3 \text{ mgO}_3\text{.h}^{-1}$. Sendo assim foi possível observar que dobrando os valores para as vazões de ar, a geração de ozônio atingida pelo equipamento não ocorreu de forma linear.

Tabela 4 – Resultados da geração de ozônio obtidos a partir do método iodométrico

Vazão de ar (L.min ⁻¹)	Tempo de borbulhamento de O ₃ no KI (min)	Volume de KI (mL)	Volume de Tiossulfato consumido (mL)	Ozônio Gerado (mg.min ⁻¹)	Ozônio Gerado (mg.h ⁻¹)
4	1,5	500	3,2	4,3	262,0
4	1,5	500	3,7	5,0	302,9
4	1,5	500	3,8	5,1	311,1
8	1,5	500	5,1	6,9	417,6
8	1,5	500	5,2	7,1	425,8
8	1,5	500	5,1	6,9	417,6

Utilizando um fluxometro foi possível medir a vazão de ar no gerador, que manteve-se em 4 L.min⁻¹. Desta forma foi possível verificar que a produção de ozônio utilizada no tratamento do efluente neste trabalho foi de 292,0 mgO₃.h⁻¹.

Ornelas e Aisse (2004) obtiveram gerações máxima de 800 mgO₃.h⁻¹ e mínima de 600 mgO₃.h⁻¹, com vazão de 1 L.min⁻¹, em ensaios utilizando um volume de 2 litros de solução de iodeto de potássio 2%, com tempo de contato de 5 minutos. Silva (2006) utilizando um gerador de ozônio da marca Trailigaz Labo, modelo LOX-SP, alimentado com oxigênio puro, variando vazões de alimentação de 5 a 20 L.min⁻¹, pôde atingir concentrações de ozônio de até 40 gO₃.m⁻³.

Rodrigues (2004) testou duas concentrações de ozônio, 1,5 e 2,0 g.L⁻¹. Através dos resultados a autora pôde constatar que com altas concentrações de ozônio (acima de 3000 mg.L⁻¹) obtêm-se maiores remoções de DQO.

5.3 EFICIENCIADO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

A variação da concentração média de matéria orgânica em termos de DQO (bruta e filtrada), pH, temperatura do líquido, turbidez, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), cor (verdadeira e aparente), bem como os valores mínimos, máximos e desvio padrão, e os valores estipulados para lançamento em corpos hídricos pela legislação ambiental vigente da caracterização do efluente após a ozonização, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores da caracterização físico-química do efluente.

Parâmetros	N	Mín	Máx	Média	DP	VMP
Temperatura (°C)	5	29	32	30,2	1,3	<40*
pH	5	6	8,7	6,9	1,0	5-9*
Turbidez (NTU)	5	37,5	58,1	50,9	8,3	-
Cor verdadeira (mg/LPtCo)	5	45	73	59,6	10,2	<75**
Cor aparente (mg/LPtCo)	5	157	218	187,4	27,4	-
DQO bruta (mg.L ⁻¹)	5	84,7	217,2	138,7	52,3	<125**
DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	5	42,2	97,2	76,2	20,6	-
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	5	1512	2028	1816,8	247,0	-
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	5	24	150	91,6	45,9	-

Legenda: Número de amostras (N); Valor mínimo (Mín); Valor máximo (Máx), Desvio Padrão (DP); Valor Máximo Permitido pela legislação vigente (VMP).

*Valores referentes ao CONAMA 430/2011.

**Valores referentes as condicionantes da licença de operação da indústria.

Os valores da temperatura durante os ensaios sofreram pequenas variações, atingindo valor máximo de 32°C no final do tratamento, entretanto, mantendo média final igual do afluente, com valor de 30,2°C. Na Figura 5 pode-se observar aumento da temperatura nos ensaios 2, 3 e 4.

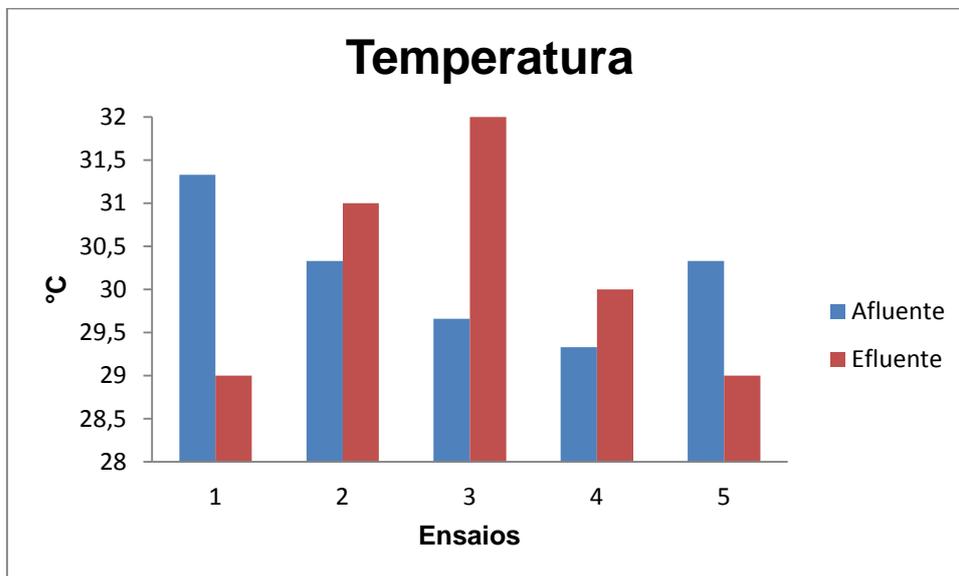


Figura 5 – Resultados médios de temperatura do afluente e do efluente após ozonização.
Fonte: Autoria própria (2015).

Mesmo sofrendo algumas variações, os resultados para o parâmetro temperatura não extrapolaram a faixa limite (inferior a 40°C) da Resolução CONAMA 430/2011, que complementa e altera a Resolução 357/2005 do CONAMA.

O valor médio de pH para o efluente foi de 6,9 apresentando ligeiro aumento em todos os ensaios, como pode ser observado na Figura 6. Nota-se que as variações encontradas permaneceram na faixa limite (entre 5 e 9) prevista pela Resolução CONAMA 430/2011, que complementa e altera a Resolução 357/2005 do CONAMA.

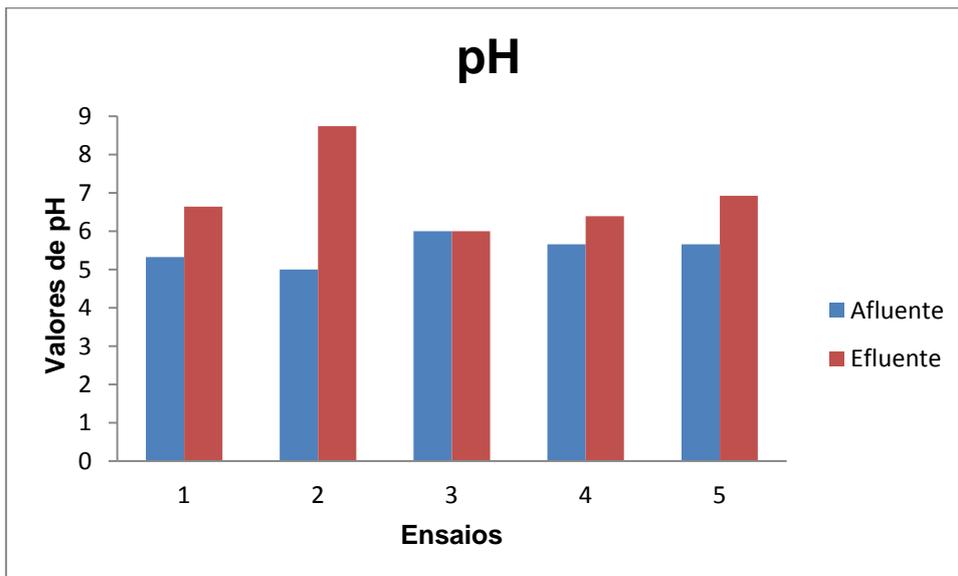


Figura 6 – Resultados da variação de pH do afluente e do efluente após ozonização.
 Fonte: Autoria própria (2015).

Na ozonização, o valor do pH é um fator que influencia a taxa de degradação, principalmente porque ocorrem mudanças no mecanismo de reação. O meio ácido favorece a oxidação direta, isto é, o ozônio molecular pode reagir diretamente com as substâncias orgânicas (ALMEIDA et al., 2004).

Silva (2006) reportou que os melhores resultados da descoloração em efluentes têxteis têm sido observados em pH baixo, devido ao fato do ozônio molecular ser muito efetivo, no ataque as dupla ligações associadas a cor.

Para demonstrar a taxa de remoção do parâmetro turbidez durante os 5 ensaios de ozonização, suas variações estão graficamente representadas na Figura 7.

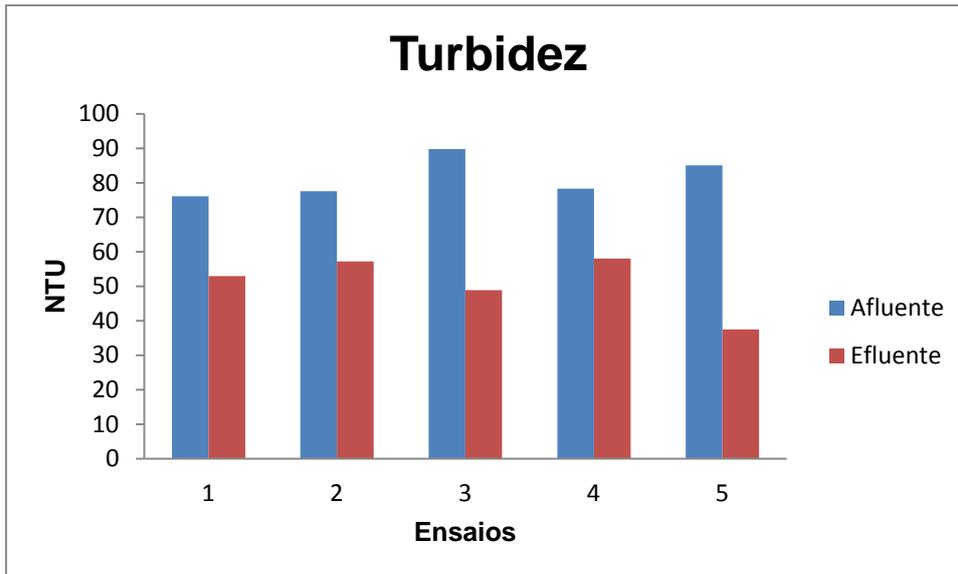


Figura 7 – Resultados médios da turbidez do afluente e do efluente após ozonização.
Fonte: Autoria própria (2015).

É possível observar na Figura 7 que a turbidez diminuiu em todos os ensaios de ozonização, alcançando uma taxa de 37,4% de remoção. Neste trabalho o ensaio 5 apresentou maior eficiência na remoção de turbidez, cujo valor inicial era de 85,0 NTU e após a ozonização apresentou valor médio de 37,5 NTU, caracterizando assim remoção de 56%.

Tosato e Halasz (2011) obtiveram valor de 34,4 NTU para turbidez, após tratar um efluente têxtil durante uma hora, pelo processo de ozonização com vazão de ozônio fixada em 200 mg.s^{-1} . Hassamer e Sens (2002) alcançaram 95% de eficiência na remoção de turbidez com aplicação de ozônio em um efluente têxtil. Freitas (2002), realizando 4 ensaios de caracterização de efluente de uma indústria têxtil, verificou a maior redução da turbidez com taxa de aproximadamente 95,6%.

Nas Figuras 8 e 9 podem ser observadas as variações na concentração de cor. Os resultados apontaram maior porcentagem de remoção para cor verdadeira, no ensaio 2, com eficiência de 70%, e para o parâmetro cor aparente, no ensaio 5, com eficiência de 62,5%. Em todos os ensaios houve redução nas concentrações de cor verdadeira e cor aparente.

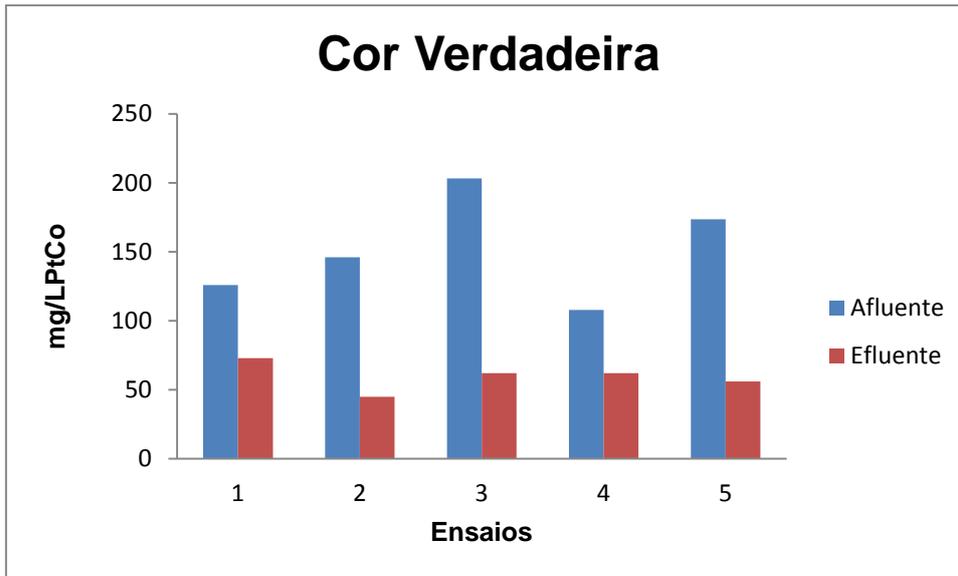


Figura 8 – Resultados médios de cor verdadeira do afluente e do efluente após ozonização.
Fonte: Autoria própria (2015).

A cor verdadeira apresentou média de 151,4 mg/LPtCo antes da ozonização, e média de 59,6 mg/LPtCo após o término do processo de ozonização, ou seja, o tratamento apresentou 60,6% de eficiência na remoção de cor verdadeira, sendo maior que a taxa de remoção de cor aparente. Dessa forma, é possível verificar que, embora o corante tenha sido removido, ele não sofreu completa remoção.

A média atingida após a ozonização (59,6 mg/LPtCo) atende as exigências do IAP através da condicionante descrita na licença de operação da indústria para cor (inferior a 75 mg/LPtCo).

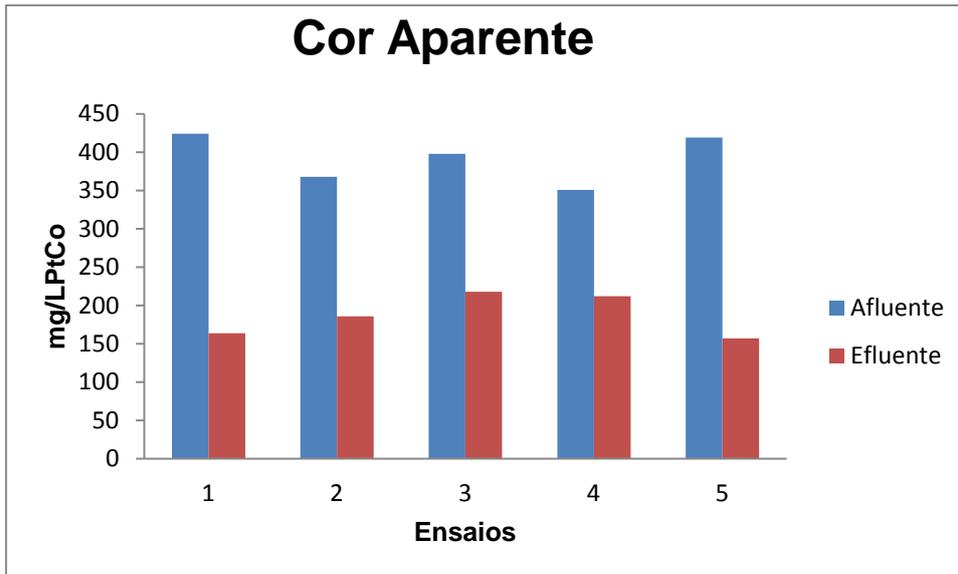


Figura 9 – Resultados médios de cor aparente do afluente e do efluente após ozonização.
Fonte: Autoria própria (2015).

A cor aparente apresentou média de 391,8 mg/LPtCo antes da ozonização, e média de 187,4 mg/LPtCo após o término do processo de ozonização, assim, o tratamento apresentou 52,2% de eficiência na remoção de cor aparente.

Tosato e Halasz (2011) reportaram valor de 120,6 mg/LPtCo para cor aparente, após tratar um efluente têxtil durante 1 hora pelo processo de ozonização, com vazão de ozônio fixada em 200 mg.s⁻¹. Santos et al. (2011) utilizando a ozonização para descoloração de soluções aquosas contendo o corante têxtil Vermelho GRLX-220, ajustando uma taxa de geração de 5 gO₃.h⁻¹, alcançou após 15 minutos de ozonização, a redução de 87,5%, significando que ocorreu uma remoção significativa de cor em tempos curtos de ozonização. Os autores constataram que a cinética de descoloração foi influenciada pelo pH e também pelo tempo de ozonização.

Silva (2006) verificou remoção de cor mais efetiva em pH ácido, devido ao fato que provavelmente ocorre o ataque direto do ozônio molecular na dupla ligação N=N dos corantes azóicos. Assim, obteve-se uma eliminação total e rápida da cor. No meio alcalino (pH = 9) a oxidação do corante Orange II ocorreu por via radicalar, e a remoção de cor foi mais lenta.

Hassamer e Sens, (2002) atingiram 97% de eficiência na remoção de cor de um efluente têxtil pelo processo físico-químico e com ozônio. Os autores constataram que esses resultados foram muito bons, observando que com

concentrações maiores de ozônio a eficiência de remoção aumentou ainda mais. Ficou evidenciado que, com uma pequena dose de ozônio seguida de coagulação-floculação, pode-se ter uma eficiente remoção de cor e turbidez. Os autores afirmam ainda que a turbidez aumenta com o tempo de ozonização, dificultando a redução de cor, devido a um aumento significativo da quantidade de sólidos suspensos durante a ozonização.

Utilizando um reator de ozônio da marca Eaglesat modelo PXZ3507, Pasqualini (2010) obteve remoção de aproximadamente 70% da cor em 45 minutos de ozonização e de 90% com 3 horas e 30 minutos de exposição ao ozônio, de um lixiviado de aterro sanitário, alcançando melhores eficiências em $\text{pH} < 4$. Oliveira et al. (2014) obteve 90% de remoção de cor em 2 minutos de ozonização em efluente têxtil, empregando vazão de ozônio de $6,5 \text{ g.h}^{-1}$. Os autores concluíram que a difusão do gás ozônio para o meio aquoso é um fator limitante.

A redução da cor, em amostras do efluente ozonizado em intervalos de tempo, pode ser observada na Figura 10.



Figura 10 – Redução da cor durante os 60 minutos de ozonização.
Fonte: Autoria própria (2015).

A degradação da matéria orgânica no tratamento através processo de ozonização pode ser observada pela diminuição da DQO por meio das Figuras 11 e 12.

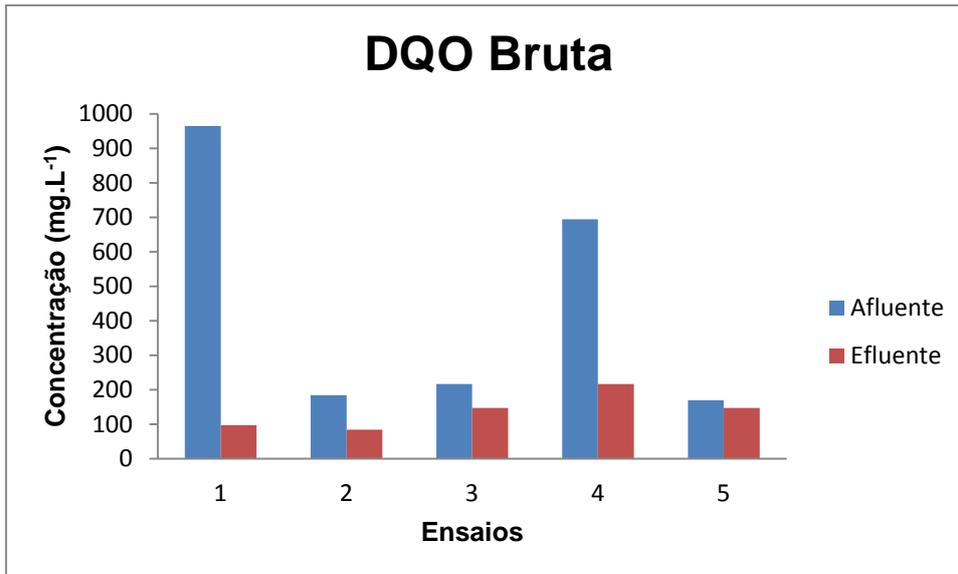


Figura 11 – Resultados médios de DQO bruta do afluente e do efluente após ozonização.
 Fonte: Aatoria própria (2015).

O valor máximo para DQO bruta no afluente foi obtida no primeiro ensaio, com valor de 964,0 mg.L⁻¹, que atingiu concentração de 97,2 mg.L⁻¹ após o tratamento, obtendo assim a maior eficiência de remoção entre os ensaios (eficiência de 90%). Os ensaios 2, 3 e 5 apresentaram comportamento similar se mantendo constante e com menor remoção. O ensaio 4 obteve uma eficiência de 68,7% de remoção, também menor que o ensaio 1.

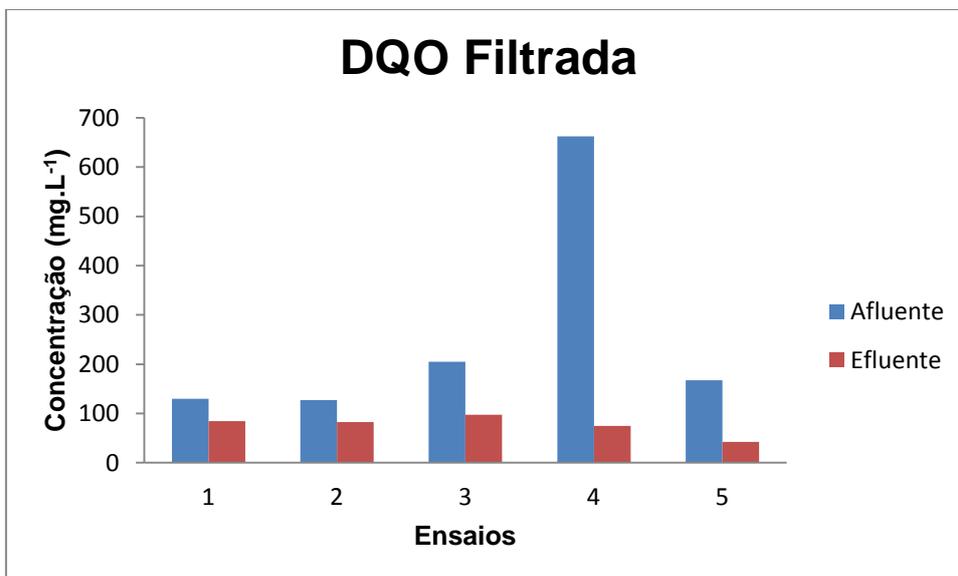


Figura 12 – Resultados médios de DQO filtrada do afluente e do efluente após ozonização.
 Fonte: Aatoria própria (2015).

Na análise de DQO filtrada o ensaio 4 atingiu melhor eficiência, de 88,7% de remoção. Os resultados dos demais ensaios mantiveram-se de forma semelhante não obtendo taxas superiores a 88% de remoção. A eficiência de remoção de matéria orgânica atingiu, em média, 70% pela análise de DQO bruta e 70,7% para filtrada. Apesar de significativa porcentagem de remoção, o valor médio final para matéria orgânica, em termos de DQO bruta ($138,7 \text{ mg.L}^{-1}$) ficou acima do exigido pelo órgão ambiental, através da condicionante descrita na licença de operação da indústria, que estabelece valores inferiores a 125 mg.L^{-1} para efeitos de lançamento.

Este trabalho apresentou melhor eficiência de remoção de DQO (70,7%) em relação a cor (60,6%). Saia e Daniel (2001) verificaram uma eficiência superior na remoção de cor em relação a DQO, com valores variando de 2 a 25% para DQO e de 4 a 30% para cor, com tempo de aplicação de ozônio de 20 minutos.

Diversos resultados percentuais reportados em literatura, quanto a remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, são apresentados na Tabela 6.

Santos et al. (2011) afirmam que a velocidade de remoção de DQO é pouco afetada pelo pH; Rodrigues (2004) pôde constatar que com altas concentrações de ozônio (acima de $3,0 \text{ g.L}^{-1}$) obtêm-se maiores remoções de DQO. Somensi et al. (2008) afirmam que o ozônio não é capaz de prover um elevado grau de mineralização do efluente, o que é mostrado pelas pequenas taxas de remoção de DQO.

Tabela 6 – Comparação dos resultados médios de remoção de DQO e cor.

Referência	Concentração de O_3	Tempo de ozonização (min)	Efluente tratado	% remoção de DQO	% remoção de Cor
Saia e Daniel (2000)	$33,1 \text{ mg.L}^{-1}$	20	Têxtil	25,0%	30,0%
Somensi et al. (2007)	$0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	240	Têxtil	22,5%	61,3%
Rodrigues (2004)	$2,0 \text{ g.L}^{-1}$	60	Chorume	64,1%	97,8%
Castilhos (2015)	$292,0 \text{ mg.h}^{-1}$	60	Têxtil	70,7%	60,6%

Verifica-se que os valores obtidos neste trabalho encontram-se abaixo dos obtidos por demais autores, para os parâmetros cor verdadeira e superiores para DQO. As diferenças de resultados podem ser explicados devido ao fato da particularidade da composição de cada afluente, bem como os equipamentos e as condições operacionais adotadas para cada tratamento.

A concentração média de sólidos totais (ST) resultou em 1895,0 mg.L⁻¹ para o afluente e 1816,8 mg.L⁻¹ para o efluente ozonizado. A concentração média de sólidos suspensos totais (SST) foi de aproximadamente 132,8 mg.L⁻¹ e de 91,6 mg.L⁻¹ antes e após a ozonização, respectivamente. A variação das concentrações de ST e SST pode ser observada nas Figuras 13 e 14.

A eficiência de remoção média de sólidos totais, atingida neste trabalho, foi de 4,1%, o que evidencia que após a ozonização o efluente deve passar por um pós-tratamento para retenção de sólidos, considerando sua baixa eficiência.

A remoção média de sólidos suspensos totais foi de 31,0%. O ensaio 4 apresentou melhores resultados para remoção tanto de ST quanto para SST, sendo as eficiências de 13% e 76%, respectivamente.

Tosato e Halasz (2011) alcançaram valor de 17,8 mg.L⁻¹ para sólidos suspensos totais após o tratamento de efluente têxtil por ozonização, que é abaixo do que o obtido neste trabalho. Niero (2011) reportou valor de 107 mg.L⁻¹ de sólidos suspensos totais após o tratamento de efluente têxtil por ozonização durante 12 minutos, valor semelhante ao encontrado neste trabalho.

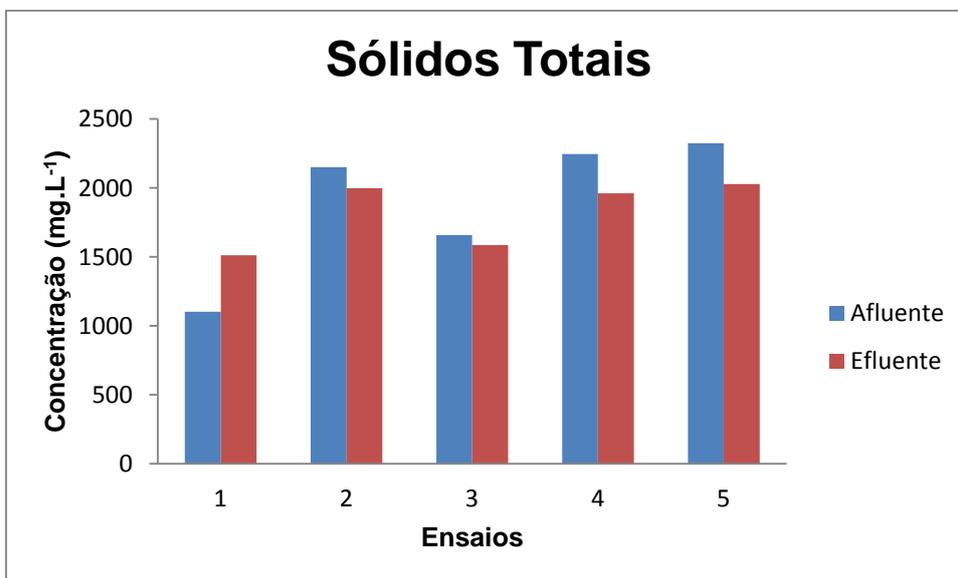


Figura 13 – Resultados médios de ST do afluente e do efluente após ozonização.
 Fonte: Autoria própria (2015).

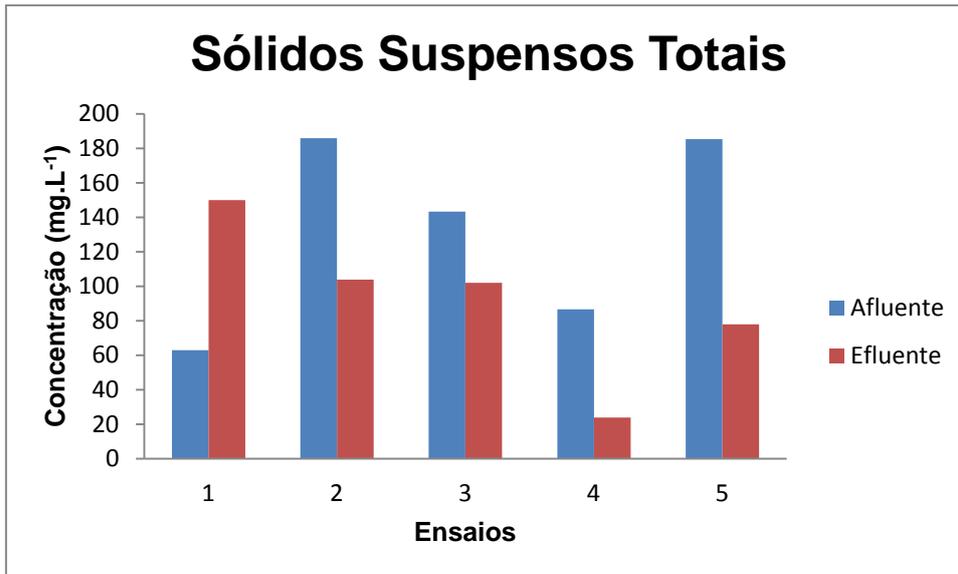


Figura 14 – Resultados médios de SST do afluente e do efluente após ozonização.
Fonte: A autoria própria (2015).

Hassemer e Sens (2002) obtiveram eficiência de remoção de aproximadamente 9% sólidos totais, tratando efluente têxtil, cujo valor está acima da taxa de remoção obtida neste trabalho. Trevizani (2012) reportou que a concentração média de sólidos suspensos de um efluente têxtil apresentou diminuição média de aproximadamente 14% com a ozonização, ficando abaixo da remoção obtida neste trabalho.

Através das Figuras 13 e 14 nota-se que no primeiro ensaio houve um aumento nas concentrações dos sólidos. De acordo com Pasqualini (2010) as variações nos sólidos, caracterizadas pelo aumento nas concentrações, podem ter sido causadas pelo arraste de sólidos com a espuma gerada durante a ozonização do efluente.

5.4 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS

Os resultados das constantes cinéticas de 1^a ordem (k_1) e 2^a ordem (k_2), a equação de ajuste e R^2 , de remoção da cor verdadeira, cor aparente, DQO bruta e DQO filtrada, podem ser visualizados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores das constantes cinéticas, equação de ajuste e R² para cor verdadeira, cor aparente, DQO bruta e DQO filtrada.

Cinética de 1^a ordem			
Parâmetros	k₁(h⁻¹)	Equação	R²
Cor verdadeira	0,774	y = -0,0129x + 5,1913	0,6929
Cor aparente	0,594	y = -0,0099x + 5,97	0,8266
DQO bruta	0,468	y = -0,0078x + 5,4588	0,5532
DQO filtrada	0,792	y = -0,0132x + 5,2619	0,8067
Cinética de 2^a ordem			
Parâmetros	k₂(h⁻¹)	Equação	R²
Cor verdadeira	0,0006	y = 0,0001x + 0,0049	0,6242
Cor aparente	0,00024	y = 0,00004x + 0,0024	0,7836
DQO bruta	0,00024	y = 0,00004x + 0,0043	0,5792
DQO filtrada	0,0006	y = 0,0001x + 0,0048	0,7862

O parâmetro cor verdadeira apresentou para cinética de 1^a ordem, maior constante cinética (0,774 h⁻¹) em relação a cor aparente (0,594 h⁻¹), e o maior coeficiente de correlação R² foi apresentado para o parâmetro cor aparente (R² = 0,8266).

Santo et al. (2011) obtiveram coeficiente de correlação médio R² de 0,998, sendo superior aos coeficientes encontrados neste trabalho, para remoção de cor. Foi verificado que os resultados se ajustaram ao modelo cinético de 1^a ordem para a descoloração do corante comercial Vermelho GRLX-220, aplicando a ozonização com taxa de geração de 5 gO₃.h⁻¹. Os autores afirmam que a remoção de cor é diretamente influenciada pela concentração dos reagentes. Quanto maior a concentração, maior é a remoção de cor em um menor intervalo de tempo.

Com base nos resultados da determinação das constantes cinéticas foi considerado para este trabalho que os resultados de cor verdadeira se ajustaram melhor ao modelo cinético de 1^a ordem, assim como os resultados de cor aparente também se ajustaram melhor a este modelo.

Os resultados para as constantes cinéticas de 1^a ordem (k₁) e 2^a ordem (k₂) para DQO bruta, foram 0,468 h⁻¹ e 0,00024 h⁻¹, respectivamente. Para o parâmetro DQO bruta os resultados se ajustaram melhor a constante cinética de 2^a ordem, isto pode ser observado pelos valores de R².

Os valores das constantes cinéticas k₁ e k₂ para consumo de DQO filtrada foram de 0,792 h⁻¹ e 0,0006 h⁻¹ respectivamente, com coeficiente de correlação médio R² de 0,8067 para cinética de 1^a ordem, e de 0,7862 para cinética de 2^a

ordem. Os resultados do parâmetro DQO filtrada se ajustaram melhor ao modelo cinético de 1ª ordem.

Trevizani (2012) obteve como maior constante cinética de 2ª ordem (k_2) o valor de $0,0015 \text{ h}^{-1}$ para DQO de efluente têxtil tratado com ozonização. A autora verificou que as velocidades de remoção (r) e as constantes cinéticas de 2ª ordem (k_2) em geral foram maiores para cor verdadeira do que para DQO.

Os valores médios dos coeficientes de correlação (R^2) para os parâmetros analisados podem ser explicados pelos picos de variação de concentração, que ocorreram durante os ensaios. Em um estudo feito por Rodrigues (2004) é possível observar, assim como ocorreu neste trabalho, um ligeiro aumento da DQO no início da ozonização. Segundo a autora, tal fato pode ser explicado devido a uma rápida mudança na estrutura dos compostos orgânicos, como consequência de reações de formação de intermediários de curta duração, que são mais prontamente oxidáveis pelos reagentes da análise de DQO (ion dicromato em meio ácido).

Assim como ocorreu para as concentrações de DQO, as concentrações de cor sofreram picos de alterações durante o tempo de exposição ao ozônio. De acordo com Pasqualini (2010), a mudança na taxa de descoloração pode ser causada devido a alterações das reações de ozônio, que com o tempo passa a reagir com os subprodutos das reações iniciais da ozonização. Estes subprodutos, por sua vez, podem ter taxas de reação com ozônio menor. O mecanismo de remoção de cor por O_3 deve-se ao ataque específico a ligações insaturadas e grupos funcionais que fornecem cor, tanto na via molecular, quanto na via radicalar das reações do O_3 .

Com os valores das constantes cinéticas encontradas, foi possível calcular as velocidades de remoção (r) para os parâmetros analisados, durante cada intervalo de tempo, entre os 60 minutos de ozonização. Para o cálculo foi utilizado a Equação 1, anteriormente citada.

Na Tabela 8 é possível observar os resultados obtidos para as velocidades de remoção de cor verdadeira e cor aparente e os respectivos intervalos de tempo.

É possível observar que a maior velocidade de reação de remoção de cor verdadeira ocorreu durante o tempo de 2 minutos ($2,2 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Quanto a velocidade de reação para cor aparente, observa-se que a maior taxa de remoção foi de $3,8 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e ocorreu durante os 2 primeiros minutos de exposição ao ozônio. Assim como para cor verdadeira, as maiores velocidades de remoção

aconteceram nos tempos em que as concentrações foram maiores. Como citado anteriormente, quanto maior a concentração, maior é a remoção de cor em um menor intervalo de tempo.

Tabela 8 – Resultados da velocidade de reação de remoção de cor verdadeira e aparente.

Tempo (min)	Cor verdadeira	Cor aparente
	r (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹)	r (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹)
2	2,2	3,8
6	2,1	3,6
12	1,9	3,5
18	1,8	3,2
24	1,7	3,0
30	1,5	2,9
36	1,4	2,7
40	1,3	2,6
48	1,2	2,4
60	1,0	2,1

Sperling (1996) afirma que inicialmente, quando a maioria dos componentes está sendo removida, a taxa de remoção é elevada. Após certo tempo, a taxa pode ser mais lenta, quando apenas os compostos de degradação mais difícil estão ainda presentes.

As velocidades de remoção de matéria orgânica em termos de DQO bruta e DQO filtrada são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados da velocidade de reação de remoção de DQO bruta e filtrada.

Tempo (min)	DQO bruta	DQO filtrada
	r (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹)	r (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹)
2	1,2	2,5
6	1,0	2,4
12	0,9	2,2
18	0,9	2,0
24	0,8	1,8
30	0,8	1,7
36	0,7	1,6
40	0,4	1,5
48	0,6	1,4
60	0,5	1,1

É possível observar na Tabela 9 que a maior taxa de remoção de matéria orgânica em termos de DQO bruta foi de 1,2 mg.L⁻¹.h⁻¹. Após 30 minutos de ozonização as taxas de remoção diminuem, tendendo a estabilizar.

Ainda, é possível observar que a maior velocidade de remoção de matéria orgânica em termos de DQO filtrada ocorreu nos 2 primeiros minutos de tratamento. Após o tempo de 36 minutos as velocidades de remoção entram em declínio, evidenciando que as maiores taxas de remoção ocorrem entre os primeiros minutos da ozonização.

Silva (2006) evidenciou que durante os 10 primeiros minutos de exposição ao ozônio observam-se as maiores taxas de remoção. No tratamento do corante Orange II através da ozonização, a autora reportou a remoção do corante em quase sua totalidade, a partir de uma concentração inicial de 1.10^{-4} mol.L⁻¹ que atingiu-se, após 40 minutos, uma concentração de 8.10^{-8} mol.L⁻¹.

Devido ao fato das concentrações dos compostos serem maiores no início do tratamento, as maiores taxas de remoção ocorrem nos primeiros minutos de exposição ao ozônio. O ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, hidrocarbonetos aromáticos e fenóis (KAMMRADT, 2004).

Foi possível observar neste trabalho que após 30 minutos de ozonização houve diminuição nas velocidades das reações, para todos os parâmetros estudados. Silva (2006) afirma que com a diminuição da concentração dos compostos, o processo de oxidação ocorre de forma mais lenta, tendendo a estabilização.

6 CONCLUSÃO

Os ensaios de ozonização apresentaram resultados finais satisfatórios para cor, alcançando remoção de 60,6% para cor verdadeira. Para remoção de matéria orgânica em termos de DQO filtrada, a eficiência alcançada foi de 70,7%, entretanto, devido à característica do efluente, é necessário realizar um pós-tratamento para obtenção de resultados que estejam de acordo com o previsto nas legislações ambientais, para efeito de lançamento em corpos receptores.

Constatou-se que o processo de ozonização apresentou redução da turbidez, cor verdadeira, cor aparente, DQO bruta, DQO filtrada, sólidos totais e sólidos suspensos totais, alcançando as taxas de remoção de 37,4%, 60,6%, 52,2%, 70%, 70,7%, 4,1%, 31,0%, respectivamente.

Os resultados de cor verdadeira e cor aparente se ajustaram melhor a constante cinética de 1ª ordem. Para o parâmetro DQO bruta os resultados se ajustaram melhor a constante cinética de 2ª ordem, e para DQO filtrada, constante cinética de 1ª ordem.

O valor de k_1 para remoção de cor verdadeira foi de $0,774 \text{ h}^{-1}$ e a maior velocidade de remoção foi de $2,2 \text{ mg.L}^{-3}.\text{h}^{-1}$ nos primeiros 2 minutos de tratamento. Para cor aparente a constante cinética (k_1) foi de $0,594 \text{ h}^{-1}$ e obteve maior r de $3,8 \text{ mg.L}^{-3}.\text{h}^{-1}$ nos primeiros 2 minutos de tratamento.

Para DQO bruta a constante cinética (k_2) foi de $0,00024 \text{ h}^{-1}$ e maior velocidade de remoção de $1,2 \text{ mg.L}^{-3}.\text{h}^{-1}$ nos primeiros minutos de tratamento. Para a DQO filtrada a constante cinética (k_1) foi de $0,792 \text{ h}^{-1}$ com maior valor de r $2,5 \text{ mg.L}^{-3}.\text{h}^{-1}$.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que o ozônio é eficiente na remoção de cor verdadeira e cor aparente, apresentando-se como alternativa viável a ser empregada em indústrias têxteis como tratamento. Quando o ozônio é aplicado em afluente bruto, como o utilizado neste trabalho, a ozonização deve ser complementada com outro processo, a fim do atendimento aos padrões legais de lançamento.

A ozonização de efluentes deve ser efetuada visando a máxima performance do sistema gerador de ozônio, tornando o processo o mais econômico possível.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. 2012. **Mercado de corantes**. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantespigmentos/especificidade/mercado>>. Acesso em: 23 de abril de 2015.
- ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818-824, 2004.
- ARAUJO, F. V. d. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, p. 11-14, 2006.
- Azevedo, E.B. **Identificação e Toxicidade de Intermediários Formados na Degradação Fotocatalítica e na Ozonização de Fenol em Meio Salino**. 2003. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra (COPPE), Rio de Janeiro, 2003.
- BASSANI, Fabiana. **Monitoramento do lixiviado do aterro controlado de Maringá, Paraná, e avaliação da tratabilidade com coagulantes naturais, radiação ultravioleta (UV) e ozônio**. 2010. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- BASTIAN, Elza Y.; ROCCO, Jorge L. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB; SINDITÊXTIL, 2009. 85 p. (Série P + L). Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/guia_textil.pdf>. Acesso em: 12 out 2014.
- BELTRAME, Leocádia T. C. B. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2000.
- BRAILE, Pedro. M.; CAVALCANTI, José. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a

classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, v.53, p.58-63, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, v.92, p.89, 2011.

DREAMSTIME. **Technology Stock Photos**. Disponível em: <<http://pt.dreamstime.com/fotografia-de-stock-oz-nio-mol%C3%A9cula-do-oxig%C3%AAnio-image20675742>>. Acesso em: 15 de abril, 2015.

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.

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

FREITAS, Kátya R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, p. 71-78, 2000.

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

HEISE, C. Opção ecológica para desbotar tecidos. **Textília**, v.1, n. 71, p. 30, 2009.

ITABORAHY, M. A; SILVA, V. H. Indústrias de confecção no município de Cianorte-Pr e a necessidade de implantação de programas de Gestão Ambiental. **Revista Ciências Empresariais**, v.12, n. 1, p.360-387, 2006.

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.

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

MARTINS, Leonardo M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Núcleo de Referência em Ciências Ambientais do Trópico Ecotonal do Nordeste, Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2011.

MORAIS, J. L.; ZAMORA, C. S.P. G. P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, Curitiba, v. 29, n. 1, p. 20-23, 2005.

NIERO, Ranieri. **Viabilidade do Uso de Ozônio no Tratamento de Efluentes Têxteis, Estudo de Caso: Riccieri Confecções, Morro da Fumaça, SC**. 2011.60 f. Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental. Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2011.

NUNES, José Alves. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. Aracaju: Gráfica e Editora Triunfo, 1996.

OLIVEIRA, T. H. I. et al. Descoloração de efluente têxtil utilizando ozônio em escala laboratorial e piloto- Projeto Iara. In: XXVIII ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2014, Poços de Caldas. **Anais...** XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas, MG, 2014.

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**. 2010.144p. 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, 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 Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

PORTO, André E. B. P; SCHOENHALS, Marlise. Tratamento de efluentes, reuso de água e legislação aplicada em lavanderia têxtil industrial. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 10, n. 2, p.68-80. Mar/Abr, 2012.

RODRIGUES, Flávia S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico.** 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Área de Recursos Hídricos, Instituto Alberto Luiz Coimbra (COPPE), Rio de Janeiro, 2004.

ROJAS, Ricardo. Determinación de la constante cinética en lagunas de estabilización. In: CURSO INTERNACIONAL DE GESTIÓN INTEGRAL DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES, 2002, Bogotá. **Anais...**Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Del Ambiente. Bogotá, 2002.

SAIA, Flávia T.; DANIEL, L. A. Aplicação do processo avançado de oxidação na remoção de cor e DQO de efluente têxtil. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2000, Porto Alegre. **Anais...**XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, 2000.

SANTOS, Patrícia K. et al. Descoloração e Degradação do Azo Corante Vermelho GRLX-220 por Ozonização. **Química Nova**, v.34, n.8, p. 1315-1322, 2011.

SCHIAVON, Gilson J. **Modelagem, desenvolvimento e análise de um sistema gerador de ozônio, operando em alta frequência com controlador digital de sinais.** 2012. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

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

SKOOG, D. et al. **Fundamentos da Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

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) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SPERLING, Marcos Von. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. v. 2. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1996.

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 REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Blumenau, SC. **Anais...** 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Blumenau, 2005.

SOMENSI, C. A; FENDRICH, L. J; PEREIRA, D; PEREIRA, L. Avaliação do processo de ozonização em escala piloto: ensaios iniciais para remoção de cor do efluente têxtil como indicador da redução de impactos ambientais. In: XXVII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2007, Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Foz do Iguaçu, 2007.

SOMENSI, C. A; FENDRICH, L. J; SIMONATTO, E. L. Estudo da ozonização de efluente têxtil em escala piloto como alternativa no processo de descontaminação ambiental. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2008, Rio de Janeiro. **Anais...** XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro, 2008.

TREVIZANI, Jéssica L. B. **Tratamento de Efluente Têxtil pelo Processo de Ozonização**. 2012. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2012.

TOSATO, J. C.; HALASZ, M. R. T. Tratamento de efluentes têxteis utilizando processos físico-químicos e oxidativos avançados. In: 3rd INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2011, São Paulo. **Anais...** 3rd International Workshop Advances In Cleaner Production. São Paulo, 2011.

ZANONI, M. V.B; CARNEIRO, P. Corantes têxteis e meio-ambiente. **Ciência Hoje**, v.29, p. 61-64, 2001.