

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE
DE INDÚSTRIA TÊXTIL POR
PROCESSO AVANÇADO DE
OXIDAÇÃO

FLÁVIA TALARICO SAIA



Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Hidráulica e Saneamento

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel

São Carlos
1999

Class.	TESE-EESC
Cutt.	5041
Tombo	035/00

31100008535

S/S 1030410

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S132r Saia, Flávia Talarico
Remoção de cor de efluente de indústria têxtil
por processo avançado de oxidação / Flávia Talarico
Saia. -- São Carlos, 1999.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 1999.

Área: Hidráulica e Saneamento.

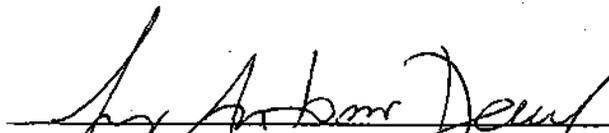
Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel.

1. Remoção de cor. 2. Efluente têxtil.
3. Ozonização. 4. Ozônio e peróxido de hidrogênio.
5. Oxidação química. I. Título.

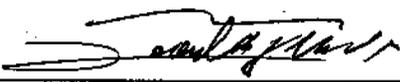
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidata: Bacharela **FLÁVIA TALARICO SAIA**

Dissertação defendida e aprovada em 25.10.99
pela Comissão Julgadora:



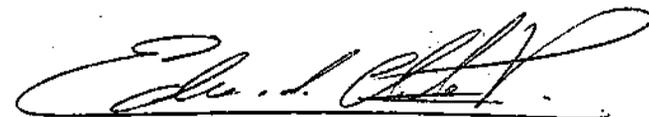
Prof. Dr. **LUIZ ANTONIO DANIEL (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo)



Prof. Dr. **DEOVALDO DE MORAES JÚNIOR**
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)



Prof. Dr. **MARCO ANTONIO PENALVA REALI**
(Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo)



Prof. Assoc. **EDUARDO CLETO PIRES**
Coordenador da Área de Hidráulica e Saneamento



JOSÉ CARLOS A CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

“ Não existe nada mais difícil de se executar, nem de sucesso mais duvidoso e perigoso, que dar início a uma nova ordem das coisas. Pois o reformador tem como inimigos todos os que ganham com a ordem antiga e conta apenas com defensores tímidos entre aqueles que ganham com a nova ordem. Parte desta timidez vem do medo dos adversários, que têm a lei a seu favor; parte vem da incredulidade da humanidade que não têm muita fé em qualquer coisa nova, até que a experimente.”

MAQUIAVEL, O Príncipe (1513)

Retirado do livro “Valorando a Natureza. Análise Econômica para um Desenvolvimento Sustentável” p.93.

Dedico este trabalho a todos os “reformadores” e aos meus pais, Neise e Nicolau pelo amor, pela educação exemplar, carinho, incentivo e apoio desde os primeiros passos de minha vida

AGRADECIMENTOS

Muito obrigado ao orientador Dr. Luiz Antonio Daniel, pela excelência da orientação, desde a idealização deste trabalho, contribuindo com muito profissionalismo, apoio e incentivo até a sua finalização, bem como pela amizade e pelos ensinamentos constantes.

A Deus pela vida.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado e à fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo auxílio de pesquisa (proc. 98/10024-2).

Ao Luiz, gerente geral da indústria Têxtil CAFI, pela confiança, atenção, ensinamentos e disponibilidade com que forneceu as informações necessárias à elaboração deste trabalho.

Ao prof. Dr. Marco Reali, pela amizade, confiança e disponibilidade do equipamento de flotação.

Aos meus avós Lydia e Geosomino Saia e Alice e Américo Talarico pelos frutos gerados e exemplos de vida.

Ao meus pais Neise e Nicolau Saia, ao meu irmão Fernando Talarico Saia e a toda a minha família, pelo amor e ensinamentos imprescindíveis não somente neste trabalho mas por toda a vida.

Ao Senhor Aluisio Pimentel da Qualido'r pela construção do gerador de ozônio.

Aos grandes amigos Marina (Má O₃), Ricardo e Marcus Vinícius, pelas longas conversas, gargalhadas e pelo companheirismo sempre.

Às amigas Lienne, Lú, Márcia e Alessandra pela amizade e apoio.

Ao Paulo Fragiácomo (Seu Pô!), Maria Aparecida Peres Viudes e Júlio César Trofino, funcionários do Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP, pelas indispensáveis ajudas na parte prática desta pesquisa bem como pelo carinho.

Ao Francisco Carlos Berjamin, do Laboratório de Instalações Hidráulicas do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, pela construção da unidade piloto de oxidação e pela ajuda sempre que precisei.

À Eloísa Pozzi Gianotti, do laboratório de processos biológicos pelas fotos dos microrganismos, pelo carinho, amizade e ajuda sempre que foi necessário.

Ao Cido pela paciência e ajuda na impressão das fotos dos microrganismos.

À Pavi e a Sá, funcionárias da Secretaria de Pós-Graduação do SHS, à Flávia, Alex e Rose, funcionários do SHS, que com competência, profissionalismo e amizade tornam prazeroso o ambiente de trabalho.

Ao Donizetti, Rosana, Elenize, Gisele e Heleninha, funcionárias da Biblioteca Central da Escola de Engenharia de São Carlos, pela imprescindível ajuda na revisão literária.

A todos os colegas de turma e aos professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento, que com carinho e amizade contribuíram não somente para a realização deste trabalho mas também para o meu crescimento enquanto pessoa.

A todo o pessoal do Departamento de Hidráulica e Saneamento.

SUMÁRIO	
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE QUADROS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xx
RESUMO.....	xxi
<i>SUMMARY</i>	xxii
1-INTRODUÇÃO	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Objetivos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. A Poluição ambiental e a necessidade de reduzi-la.....	4
2.1.1. Generalidades.....	4
2.1.2. Algumas considerações sobre minimização de resíduos.....	9
2.2. A Indústria têxtil no contexto da minimização de resíduos.....	12
2.2.1. Considerações gerais sobre o processo produtivo têxtil.....	12
2.2.2. Descrição de alguns processos de tingimento utilizados nas indústrias têxteis.....	15
2.2.3. Impacto ambiental e social das atividades industriais têxteis: os efluentes líquidos.....	17
2.2.4. Reuso de efluentes na indústria têxtil.....	21
2.2.5. Algumas considerações sobre o tratamento de efluentes líquidos têxteis....	24
2.2.6. Algumas considerações referentes ao processo biológico aeróbio no tratamento de efluentes: aspectos biológicos.....	29
2.2.6.1. Descrição do processo de lodos ativados: fundamentos biológicos.....	29
2.3. Tratamento de efluentes por processos avançados de oxidação.....	33
2.3.1. Considerações gerais sobre o emprego de ozônio no tratamento de águas residuárias.....	34
2.3.1.1. Mecanismos de decomposição do ozônio na água.....	35
2.3.1.2. Ação do ozônio com compostos orgânicos e inorgânicos.....	38
2.3.1.2.1. Compostos orgânicos.....	38
2.3.1.2.2. Compostos inorgânicos.....	42
2.3.2. Considerações gerais sobre o emprego de peróxido de hidrogênio no tratamento de águas residuárias.....	44
2.4. Aplicações dos processos avançados de oxidação utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio/ozônio no tratamento de efluentes industriais.....	47
2.4.1. Algumas aplicações do ozônio no tratamento de efluentes industriais.....	47
2.4.2. Utilização do ozônio e peróxido de hidrogênio/ozônio na degradação de compostos orgânicos refratários.....	51
2.5. Processos avançados de oxidação aplicados ao tratamento de efluentes líquidos têxteis.....	53
2.5.1. Considerações gerais.....	53
2.5.2. Influência do ozônio e peróxido de hidrogênio/ozônio na biodegradabilidade de efluentes têxteis.....	54
2.5.3. Utilização do ozônio para remoção de cor de efluentes têxteis.....	56
2.6. Aspectos metodológicos e operacionais na utilização do ozônio em tratamento de águas residuárias.....	62
2.6.1. Sistemas de ozonização.....	62

2.6.1.1. Produção de ozônio.....	62
2.6.1.2. Equipamentos de preparação do gás alimentador.....	66
2.6.1.3. Geradores de ozônio.....	67
2.6.1.4. Dispositivos elétricos.....	67
2.6.1.5. Sistema de refrigeração.....	68
2.6.1.6. Instrumentação.....	68
2.6.1.7. Câmaras de mistura e de contato.....	69
2.6.1.8. Destruição do excesso de ozônio.....	69
2.6.2. Transferência do ozônio da fase gasosa para a líquida.....	70
2.6.3. Descrição dos métodos analíticos para a determinação da concentração de ozônio.....	72
2.6.3.1. Métodos para análise da concentração de ozônio aplicada à câmara de contato.....	72
2.6.3.2. Métodos para análise do residual de ozônio na água.....	74
2.7. Descrição dos aspectos metodológicos no emprego de peróxido de hidrogênio no tratamento de águas residuárias.....	75
2.7.1. Análises para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio..	75
2.7.1.1. Métodos mais freqüentes para análise de peróxido de hidrogênio.....	75
2.7.1.2. Métodos mais freqüentes para análise do residual de peróxido de hidrogênio.....	77
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	78
3.1. Programação do trabalho experimental.....	78
3.2. - ETAPA 1 - Caracterização da indústria Têxtil CAFI.....	81
3.2.1. Descrição do processo de produção.....	81
3.2.2. Caracterização preliminar do efluente bruto.....	82
3.2.3. Ensaios laboratoriais de coagulação seguidos de floculação e flotação do efluente bruto.....	82
3.2.3.1. Descrição do equipamento de floculação-flotação em escala de laboratório (flotateste).....	83
3.2.3.2. Procedimentos adotados para os ensaios de coagulação-floculação-flotação.....	85
3.2.3.3. Produtos químicos empregados.....	87
3.3. - ETAPA 2 - Desenvolvimento do conjunto piloto de oxidação.....	87
3.3.1. Descrição da instalação do conjunto piloto de oxidação.....	87
3.3.2. Procedimento de Trabalho.....	92
3.4. - ETAPA 3 - Ensaios de oxidação com ozônio do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	93
3.4.1. Determinação da produção do aparelho.....	93
3.4.1.1. Metodologia para a determinação da concentração de ozônio aplicada às câmaras de contato.....	94
3.4.1.2. Metodologia para a determinação do excesso de gás ozônio, "off-gas" ..	96
3.4.2. Metodologia para a determinação do residual de ozônio.....	97
3.4.3. Ensaios de oxidação com ozônio.....	98
3.4.3.1. Balanço de massa dos ensaios de oxidação com ozônio.....	99
3.4.4. Ensaios de oxidação com dosagens elevadas de ozônio.....	101
3.4.4.1. Balanço de massa dos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de ozônio.....	102

3.5. - ETAPA 4 - Ensaio de oxidação com peróxido de hidrogênio/ozônio do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI	102
3.5.1. Determinação das concentrações de peróxido de hidrogênio.....	102
3.5.1.1. Metodologia para a determinação da concentração aplicada de peróxido de hidrogênio.....	102
3.5.1.2. Metodologia para a determinação do residual de peróxido de hidrogênio.....	104
3.5.2. Ensaio de oxidação com peróxido de hidrogênio/ozônio.....	105
3.5.2.1. Balanço de massa dos ensaios de oxidação com peróxido de hidrogênio/ozônio.....	106
3.6. - ETAPA 5 - Ensaio de biodegradabilidade	107
3.6.1. Descrição da unidade experimental.....	107
3.6.2. Adaptação.....	109
3.6.3. Procedimentos de trabalho: operação, controle, análises e exames.....	110
3.7.- ETAPA 6 - Ensaio de oxidação do efluente final tratado pela ETE da Indústria Têxtil CAFI.....	113
3.7.1. Balanço de massa dos ensaios de oxidação do efluente final tratado pela ETE da Indústria Têxtil CAFI.....	114
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	117
4.1. -ETAPA 1- Caracterização da indústria Têxtil CAFI.....	117
4.1.1. Considerações gerais.....	117
4.1.2. Descrição do processo industrial.....	118
4.1.3. Descrição do processo de tratamento de efluentes líquidos.....	122
4.1.4. Caracterização preliminar do efluente bruto.....	125
4.1.5. Ensaio laboratoriais de coagulação seguidos de floculação e flotação do efluente bruto.....	131
4.2. -ETAPAS 3 e 4 - Ensaio de oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio /ozônio do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI	140
4.2.1. Determinação das dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio.	140
4.2.2. Determinação do excesso de gás ozônio (“off-gas”).....	142
4.2.3. Determinação do residual de ozônio e peróxido de hidrogênio.....	142
4.2.4. Balanço de massa do sistema de oxidação.....	142
4.2.5. Oxidação do efluente.....	146
4.2.5.1. Oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio/ozônio.....	146
4.2.5.1.1. Alcalinidade.....	146
4.2.5.1.2. pH, DQO e Cor Verdadeira.....	149
4.2.5.1.3. Sólidos.....	156
4.3. ETAPA 3.1. - Ensaio de oxidação do efluente flotado com dosagens elevadas de ozônio.....	167
4.3.1. Determinação das dosagens aplicadas de ozônio.....	167
4.3.2. Determinação do excesso de gás ozônio (“off-gas”).....	168
4.3.3. Determinação do residual de ozônio	168
4.3.4. Balanço de massa do sistema de oxidação.....	168
4.3.5. Oxidação do efluente.....	169
4.3.5.1. Absorbância.....	169
4.3.5.2. DQO e Cor Verdadeira.....	173
4.3.5.3. Sólidos.....	176
4.4. -ETAPA 5 - Ensaio de biodegradabilidade.....	185
4.4.1. Controle do sistema.....	186

4.4.2. Eficiência dos reatores.....	204
4.4.2.1. DQO.....	204
4.4.2.2. DBO.....	208
4.4.2.3. Cor Verdadeira.....	209
4.4.2.4. Sólidos.....	211
4.5. -ETAPA 6- Ensaio de oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio /ozônio do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	223
4.5.1. Determinação das dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio....	223
4.5.2. Determinação do excesso de gás ozônio ("off-gas")..	225
4.5.3. Determinação do residual de ozônio e peróxido de hidrogênio.....	225
4.5.4. Balanço de massa do sistema de oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio/ozônio.....	225
4.5.5. Oxidação do efluente.....	230
4.4.5.1. Alcalinidade.....	230
4.4.5.2. DQO e Cor Verdadeira.....	231
4.4.5.3. Sólidos.....	235
5. CONCLUSÕES.....	241
5.1. -ETAPA 1- Caracterização da indústria Têxtil CAFI.....	241
5.1.1. Caracterização preliminar do efluente.....	241
5.1.2. Ensaio de flotação.....	241
5.2. - ETAPAS 3 e 4 - Ensaio de oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio /ozônio do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	242
5.2.1. Oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio/ozônio.....	242
5.2.2. Oxidação com dosagens elevadas de ozônio.....	244
5.3. - ETAPA 5 - Ensaio de biodegradabilidade.....	245
5.4 - ETAPA 6 - Ensaio de oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio /ozônio do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	246
6. RECOMENDAÇÕES.....	249
ANEXO A.....	251
ANEXO B.....	254
ANEXO C.....	285
ANEXO D.....	303
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	311
APÊNDICE I e II	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - (a) fluxo linear de matéria; (b) fluxo de matéria quase cíclico; (c) fluxo cíclico de matéria.....	5
FIGURA 02 - Modelo do tipo (b) de fluxo de materiais para ecossistemas industriais.....	8
FIGURA 03 - Minimização de Resíduos.....	11
FIGURA 04 - Fluxograma do processo industrial de algodão e tecidos sintéticos.....	14
FIGURA 05 - Impacto Ambiental de Indústria Têxtil.....	18
FIGURA 06 - Esquema do mecanismo da degradação aeróbia.....	30
FIGURA 07 - Agentes iniciadores, promotores e inibidores na decomposição do ozônio pela reação em cadeia.....	37
FIGURA 08 - Esquema de reações do ozônio adicionado em uma solução: M+ - soluto; M oxid - soluto oxidado; Si - radicais livres sequestradores de ozônio (inibidores); Ø - produtos que não catalisam a decomposição do ozônio; R - radicais livres que catalisam a decomposição do ozônio (promotores e/ou iniciadores).....	39
FIGURA 09 - Esquema da aplicação de O ₃ e H ₂ O ₂ /O ₃ nas diferentes etapas do tratamento de efluentes.....	49
FIGURA 10 - Esquema geral do equipamento de floculação-flotação em escala de laboratório (flotateste).....	84
FIGURA 11 - Esquema geral do conjunto piloto de oxidação.....	89
FIGURA 12 - Fluxograma dos ensaios de oxidação com O ₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	100
FIGURA 13 - Fluxograma dos ensaios de oxidação com H ₂ O ₂ /O ₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	106
FIGURA 14 - Esquema dos reatores biológicos utilizados nos os ensaios de biodegradabilidade.....	108
FIGURA 15 - Esquema ilustrativo dos procedimentos de trabalho para o teste de biodegradabilidade.....	112
FIGURA 16 - Fluxograma dos ensaios de oxidação com O ₃ e H ₂ O ₂ /O ₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	115
FIGURA 17 - Fluxograma do Processamento Industrial da Indústria Têxtil CAFI	118
FIGURA 18 - Fluxograma do Processo de Tingimento da Indústria Têxtil CAFI..	119
FIGURA 19 - Fluxograma do Sistema de Tratamento de Efluentes Líquidos da indústria Têxtil CAFI.....	123
FIGURA 20 - Variação da vazão obtida durante a caracterização quantitativa do efluente bruto da indústria Têxtil CAFI.....	125
FIGURA 21 - pH, DQO, ST, SST e SSV obtidos durante a caracterização qualitativa do efluente bruto da indústria Têxtil CAFI.....	126
FIGURA 22 - Eficiência de remoção de DQO do efluente bruto em função das dosagens de coagulante (sulfato ferroso), para cada valor de pH e diferentes velocidades de flotação. Velocidades de flotação: V1 - 20,83 cm/min; V2 - 10,42 cm/min; V3 - 4,86 cm/min.....	132
FIGURA 23 - Eficiência de remoção de SST do efluente bruto em função das dosagens de coagulante (sulfato ferroso), para cada valor de pH e diferentes velocidades de flotação. Velocidades de flotação: V1 - 20,83 cm/min; V2 - 10,42 cm/min; V3 - 4,86 cm/min.....	133

FIGURA 24 - Eficiência de remoção de DQO do efluente bruto em função das dosagens de coagulante (sulfato ferroso), para cada velocidade de flotação e diferentes valores de pH.....	134
FIGURA 25 - Eficiência de remoção de SST do efluente bruto em função das dosagens de coagulante (sulfato ferroso), para cada velocidade de flotação e diferentes valores de pH.....	135
FIGURA 26 - Produção do gerador de ozônio em relação aos tempos de aplicação de ozônio adotados.....	140
FIGURA 27 - Eficiência de remoção de DQO em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	150
FIGURA 28 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	151
FIGURA 29 - Eficiência de remoção de ST em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	157
FIGURA 30 - Eficiência de remoção de STV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	158
FIGURA 31 - Eficiência de remoção de SST em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	159
FIGURA 32 - Eficiência de remoção de SSV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	160
FIGURA 33 - Eficiência de remoção de SDT em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	161
FIGURA 34 - Eficiência de remoção de SDV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	162
FIGURA 35 - Absorbância em função do comprimento de onda do efluente sobrenadante, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. Dosagens aplicadas iguais a 51,6 mg/L e 93,5 mg/L. pH do efluente iguais a 7 e 12.....	169
FIGURA 36 - Absorbância em função do comprimento de onda do efluente sobrenadante, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. Dosagens aplicadas iguais a 51,6 mg/L e 93,5 mg/L. pH do efluente igual a 7.....	170
FIGURA 37 - Absorbância em função do comprimento de onda do efluente sobrenadante, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. Dosagens aplicadas iguais a 51,6 mg/L e 93,5 mg/L. pH do efluente igual a 12.....	171
FIGURA 38 - Eficiência de remoção de DQO em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	173
FIGURA 39 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	174

FIGURA 40 - Eficiência de remoção de ST, STV e STF em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	177
FIGURA 41 - Eficiência de remoção de SST, SSV e SSF em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	178
FIGURA 42 - Eficiência de remoção de SDT, SDV e SDF em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	179
FIGURA 43 - Variação do pH dos afluentes (A) e dos reatores (R) no período de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI (A1 - afluente bruto; A2 - afluente oxidado com O_3 ; A2 a A6 - afluentes oxidados com H_2O_2/O_3 nas razões 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 respectivamente).....	188
FIGURA 44 - Variação da temperatura nos reatores (R) no período de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	189
FIGURA 45 - Variação de oxigênio dissolvido nos reatores (R) no período de operação do ensaio de biodegradabilidade efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	189
FIGURA 46 - Variação da alcalinidade dos afluentes (A) e dos reatores (R) no período de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. (A1 - afluente bruto; A2 - afluente oxidado com O_3 ; A2 a A6 - afluentes oxidado com H_2O_2/O_3 nas razões 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 respectivamente).....	190
FIGURA 47 - DQO dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação, do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. (A) Residual DQO; (B) Variação da relação DQO/DQO inicial; (C) Eficiência de remoção de DQO.....	205
FIGURA 48 - Eficiência de remoção de DBO referente aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 para o 20 ^o dia de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	208
FIGURA 49 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	210
FIGURA 50 - Eficiência de remoção de ST, STV e STF dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação, do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	212
FIGURA 51 - Eficiência de remoção de SST, SSV e SSF dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação, do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	213
FIGURA 52 - Eficiência de remoção de SDT, SDV e SDF dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação, do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	214

FIGURA 53 - Produção do gerador de ozônio em função do tempo de aplicação de ozônio nas câmaras de contato I, II e III.....	223
FIGURA 54 - Dosagens consumidas de ozônio e dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio em função dos tempos de aplicação de ozônio nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	227
FIGURA 55 - Dosagens consumidas de ozônio em função dos tempos de aplicação de ozônio nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	228
FIGURA 56 - Dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio em função dos tempos de aplicação de ozônio nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	228
FIGURA 57 - (a) Eficiência de remoção de DQO em função dos tempos de aplicação de ozônio, (b) DQO removida em função do consumo de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	231
FIGURA 58 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	232
FIGURA 59 - Eficiência de remoção de ST e STV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com o O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	236
FIGURA 60 - Eficiência de remoção de SST e SSV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	237
FIGURA 61 - Eficiência de remoção da SDT e SDV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	238

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 -	Características típicas das águas residuárias de processos da fabricação de tecidos.....	14
TABELA 02 -	Eficiências apresentadas por diferentes processos de tratamento de efluentes têxteis.....	27
TABELA 03 -	Redução do uso de água uma indústria têxtil Alemã.....	28
TABELA 04 -	Potenciais de oxidação de espécies radicais comparado aos oxidantes moleculares comuns.....	33
TABELA 05 -	Geração de radicais hidroxil nos processos de oxidação química de águas residuárias em temperatura ambiente	45
TABELA 06 -	Utilização de cloro na remoção de cor de efluentes têxteis.....	61
TABELA 07 -	Utilização de ozônio na remoção de cor de efluentes têxteis.....	61
TABELA 08 -	Etapas e objetivos da investigação experimental.....	78
TABELA 09 -	Divisão dos parâmetros analisados conforme o método das análises e exames utilizados em cada etapa da investigação experimental	80
TABELA 10 -	Dosagens aplicadas de ozônio em cada câmara de contato, para os respectivos tempos de aplicação estabelecidos nos ensaios de oxidação do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	100
TABELA 11 -	Dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	107
TABELA 12 -	Dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio às câmaras de contato (I; II e III) para os respectivos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	116
TABELA 13 -	Eficiência de remoção dos parâmetros analisados do tratamento biológico durante o monitoramento realizado pela indústria Têxtil CAFI.....	127
TABELA 14 -	Máxima eficiência de remoção de DQO em função das dosagens de coagulante e velocidades de flotação para cada pH de coagulação.....	137
TABELA 15 -	Máxima eficiência de remoção de SST em função das dosagens de coagulante e velocidades de flotação para cada pH de coagulação.....	137
TABELA 16 -	Produção total do gerador de ozônio e das dosagens de O_3 e H_2O_2 aplicadas em cada câmara de contato, referentes aos respectivos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	141
TABELA 17 -	Volume aplicado de H_2O_2 em cada câmara de contato, referentes aos respectivos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos para os ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	141
TABELA 18 -	Alcalinidades bicarbonato e carbonato do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	146

TABELA 19 -	Alcalinidades bicarbonato e carbonato durante os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	147
TABELA 20 -	Eficiência de remoção de DQO nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 12 e tempos de aplicação de ozônio de 10 e 20 minutos.....	152
TABELA 21 -	Eficiência de remoção de Cor Verdadeira nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 12 e tempos de aplicação de ozônio de 10 e 20 minutos.....	152
TABELA 22 -	Máxima eficiência de remoção de ST nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 12.....	163
TABELA 23 -	Máxima eficiência de remoção de SDT nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 12.....	163
TABELA 24 -	Máxima eficiência de remoção de SST nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3	164
TABELA 25 -	Máxima eficiência de remoção de STV nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3	165
TABELA 26 -	Máxima eficiência de remoção de SDV nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3	165
TABELA 27 -	Máxima eficiência de remoção de SSV nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3	166
TABELA 28 -	Produção total do gerador de ozônio e das dosagens de O_3 aplicadas na cada câmara de contato, referentes aos tempos de aplicação de ozônio iguais a 8 e 15 minutos, para os ensaios de oxidação do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	167
TABELA 29 -	Máxima remoção de DQO e Cor Verdadeira para o efluente homogeneizado e sobrenadante após oxidação com ozônio. Dosagem de 93,5 mg/L, pH 7 e 12.....	175
TABELA 30 -	Máxima remoção de DQO e Cor Verdadeira após oxidação com dosagem de ozônio de 33,1 mg/L.....	175
TABELA 31 -	Máxima remoção de ST e STV para o efluente homogeneizado e sobrenadante e de STF para o efluente sobrenadante após oxidação com ozônio. Dosagem de 93,5 mg/L, pH 7 e 12.....	181
TABELA 32 -	Máxima remoção de ST e STV após oxidação com dosagem de ozônio de 33,1 mg/L.....	181
TABELA 33 -	Máxima remoção de SDT e SDV para o efluente homogeneizado e sobrenadante e de SDF para o efluente sobrenadante após oxidação com ozônio. Dosagem de 93,5 mg/L, pH 7 e 12.....	181
TABELA 34 -	Máxima remoção de SDT e SDV após oxidação com dosagem de ozônio de 33,1 mg/L.....	181
TABELA 35 -	Máxima remoção de SST e SSV para o efluente homogeneizado e sobrenadante e de SSF para o efluente sobrenadante após oxidação com ozônio. Dosagem de 93,5 mg/L, pH 7 e 12.....	183
TABELA 36 -	Máxima remoção de SST e SSV após oxidação com dosagem de ozônio de 33,1 mg/L.....	184
TABELA 37 -	Resultados dos parâmetros físico-químicos dos afluentes (A1; A2; A3; A4; A5 e A6), obtidos durante a operação dos reatores no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	187

TABELA 38 -	Relação entre os parâmetros analisados para a caracterização dos afluentes no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	188
TABELA 39 -	Balanço DQO:NTK:Fosfato dos afluentes (A). (A1- afluente bruto; A2 - afluente oxidado com O ₃ ; A3; A4; A5 e A6 - afluente oxidado com H ₂ O ₂ /O ₃ nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8, respectivamente) e dos reatores (R) durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	191
TABELA 40 -	Exames microscópicos realizados para os reatores (R) durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	193
TABELA 41 -	Concentração inicial de DQO nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	206
TABELA 42 -	Concentração inicial de DBO ₅ nos afluentes, concentração média final nos efluentes, e remoção obtida após o 20 ^o dia de operação dos reatores.....	209
TABELA 43 -	Cor Verdadeira inicial nos afluentes, cor média final nos efluentes, e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	210
TABELA 44 -	Concentração inicial de ST nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	216
TABELA 45 -	Concentração inicial de STF nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	216
TABELA 46 -	Concentração inicial de STV nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	217
TABELA 47 -	Concentração inicial de SST nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	218
TABELA 48 -	Concentração inicial de SSV nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	218
TABELA 49 -	Concentração inicial de SSF nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	219
TABELA 50 -	Concentração inicial de SDT nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	220
TABELA 51 -	Concentração inicial de SDV nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	220
TABELA 52 -	Concentração inicial de SDF nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1 ^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.....	221

TABELA 53 -	Produção total do gerador de ozônio, das dosagens de O_3 e H_2O_2 e volume de H_2O_2 aplicado em cada câmara de contato, referentes aos ensaios de oxidação do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI	224
TABELA 54 -	Balanço de massa para ozônio, correspondente aos ensaios de oxidação do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	226
TABELA 55 -	Alcalinidade referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	230
TABELA 56 -	Máximas remoções de DQO e Cor Verdadeira após oxidação com tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos.....	232
TABELA 57 -	Máxima remoção de ST e STV após oxidação com tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos.....	239
TABELA 58 -	Máxima remoção de SST e SSV após oxidação com tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos.....	239
TABELA 59 -	Máxima remoção de SDT e SDV após oxidação com tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos.....	240

LISTA DE QUADROS

Quadro 01 - Hierarquia da EPA para o gerenciamento de resíduos.....	10
Quadro 02 - Aplicações do ozônio no tratamento de águas residuárias	48

ANEXOS

ANEXO A

TABELA A1 - Resultados referentes à caracterização quantitativa e qualitativa do efluente bruto da indústria Têxtil CAFI.....	251
TABELA A2 - Eficiência de remoção DQO obtida nos ensaios de coagulação-floculação-flotação em equipamento em escala de laboratório (flotatestes) em função da variação da dosagem de coagulante (sulfato ferroso) e do pH de coagulação.....	252
TABELA A3 - Eficiência de remoção de SST obtida nos ensaios de coagulação-floculação-flotação em equipamento em escala de laboratório (flotatestes) em função da variação da dosagem de coagulante (sulfato ferroso) e do pH de coagulação.....	253

ANEXO B

TABELA B1 - Produção total do gerador de ozônio para uma única câmara de contato e das dosagens aplicadas de ozônio, em cada câmara de contato, referentes aos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	254
TABELA B2 - Produção total do gerador de ozônio e das dosagens aplicadas de ozônio, em uma única câmara de contato, referentes aos tempos de aplicação de ozônio igual a 8 e 15 minutos para os ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	254
TABELA B3 - Eficiência de remoção de DQO referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	255
TABELA B4 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	257
TABELA B5 - Eficiência de remoção de ST referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	259
TABELA B6 - Eficiência de remoção de STV referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	261
TABELA B7 - Eficiência de remoção de STF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	263
TABELA B8 - Eficiência de remoção de SST referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	265
TABELA B9 - Eficiência de remoção de SSV referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	267
TABELA B10 - Eficiência de remoção de SSF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	269

TABELA B11 -	Eficiência de remoção de SDT referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	271
TABELA B12 -	Eficiência de remoção de SDV referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	273
TABELA B13 -	Eficiência de remoção de SDF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	275
TABELA B14 -	Resultados de absorbância do efluente sobrenadante referentes aos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. pH de oxidação do efluente igual a 7 e 12.....	277
TABELA B15 -	Picos e vales de absorbância do efluente sobrenadante referentes aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. pH do efluente igual a 7.....	278
TABELA B16 -	Picos e vales de absorbância do efluente sobrenadante referentes aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. pH do efluente igual a 12.....	279
TABELA B17 -	Eficiência de remoção de DQO do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	280
TABELA B18 -	Eficiência de remoção de Cor Verdadeira do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	281
TABELA B19 -	Eficiência de remoção de ST, STV e STF do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	282
TABELA B20 -	Eficiência de remoção de SST, SSV e SSF do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	283
TABELA B21 -	Eficiência de remoção de SDT, SDV e SDF do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	284

ANEXO C

TABELA C1 -	Eficiência de remoção dos parâmetros relativos aos afluentes dos reatores, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	285
TABELA C2 -	pH dos tanques de aeração obtido durante a operação dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI	286
TABELA C3 -	Temperatura dos tanques de aeração obtida durante a operação dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI	287
TABELA C4 -	Oxigênio Dissolvido dos tanques de aeração obtido durante a operação dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI	288

TABELA C5 -	Alcalinidade bicarbonato dos tanques de aeração obtida durante a operação dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	289
TABELA C6 -	Eficiência de remoção de DQO relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	290
TABELA C7 -	Variação na relação DQO/DQO inicial relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI....	291
TABELA C8 -	Eficiência de remoção de DBO relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	292
TABELA C9 -	Eficiência de remoção de Cor Verdadeira relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	293
TABELA C10 -	Eficiência de remoção de ST relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	294
TABELA C11 -	Eficiência de remoção de STV relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	295
TABELA C12 -	Eficiência de remoção de STF relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	296
TABELA C13 -	Eficiência de remoção de SST relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI	297
TABELA C14 -	Eficiência de remoção de SSV relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	298
TABELA C15 -	Eficiência de remoção de SSF relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	299
TABELA C16 -	Eficiência de remoção de SDT relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	300
TABELA C17 -	Eficiência de remoção de SDV relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	301
TABELA C18 -	Eficiência de remoção de SDF relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.....	302

ANEXO D

TABELA D1 -	Produção total do gerador de ozônio e das dosagens aplicadas de ozônio em cada câmara de contato (I, II e III), referentes aos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	303
TABELA D2 -	Determinação de “off-gas” ozônio das câmaras de contato I, II e III, referentes aos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	304
TABELA D3 -	Eficiência de remoção de DQO referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	307
TABELA D4 -	Eficiência de remoção de Cor Verdadeira referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	307
TABELA D5 -	Eficiência de remoção de ST, STV e STF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	308
TABELA D6 -	Eficiência de remoção de SST, SSV e SSF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	309
TABELA D7 -	Eficiência de remoção de SDT, SDV e SDF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.....	310

APÊNDICE I

FIGURA 01 -	Fotografia do gerador de ozônio e do sistema de refrigeração
FIGURA 02 -	Fotografia do efluente coletado na saída do flotador da indústria Têxtil CAFI
FIGURA 03 -	Fotografia do efluente coletado na saída do tratamento biológico da indústria Têxtil CAFI

APÊNDICE II

FIGURA 01 -	Aspecto geral do lodo da Faber - Castell
FIGURA 02 -	Aspecto geral do lodo da indústria Têxtil CAFI
FIGURA 03 -	(a) Rotífero; (b) <i>Thiotrix</i> ; (c) <i>Nocardia</i> ; (d) organismos zoogleais (zoogléia) encontrados nos reatores R1 a R6 durante o ensaio de biodegradabilidade
FIGURA 04 -	Ciliado fixo presente no reator R1 encontrado no 1 ^o dia de operação
FIGURA 05 -	Aspecto geral do lodo dos reatores R3 a R6 no 10 ^o dia de operação. Lodo com flocos desagregados, com bactérias filamentosas dispersas, bactérias em suspensão e flagelados
FIGURA 06 -	Aspecto geral do lodo dos reatores R3 a R6 no 1 ^o e 17 ^o dia de operação, e de R1 e R2 durante todo o ensaio de biodegradabilidade. Lodo com flocos compactos, com ciliados fixos, bactérias filamentosas formando o esqueleto dos flocos e flagelados

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

APHA	uma unidade APHA equivale a 1mg/L Pt/Cu
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L)
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg/L)
EPA	Environmental Agency Protection
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl (mg/L)
OMS	Organização Mundial da Saúde
P	Fosfato (mg/L)
pH	Potencial hidrogeniônico
Q	Vazão (L/s)
ST	Sólidos Totais (mg/L)
STV	Sólidos Totais Voláteis (mg/L)
STF	Sólidos Totais Fixos (mg/L)
SST	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)
SSF	Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/L)
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/L)

RESUMO

SAIA, F.T. *Remoção de cor de efluente de indústria Têxtil por processo avançado de oxidação*. São Carlos, 1999. 319p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Neste trabalho são mostrados os resultados do estudo efetuado para verificar a aplicabilidade do processo avançado de oxidação (AOP) com emprego de O_3 e H_2O_2/O_3 na remoção de cor e melhora na biodegradabilidade de efluente de uma indústria do ramo têxtil (CAFI Ltda). Em uma primeira etapa, visitas freqüentes foram feitas à indústria para descrição do processo produtivo, da estação de tratamento de efluentes (ETE) e para a caracterização qualitativa e quantitativa do efluente bruto. Nesta etapa também foram realizados ensaios de flotação do efluente. Na Etapa 2 foi elaborada a unidade para os ensaios de oxidação. Iniciou-se, então, os ensaios de oxidação. Nas Etapas 3 e 4 o efluente flotado foi oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 por tempos de aplicação de 2, 5, 10, 15 e 20 minutos, que correspondem a dosagens de 2,2; 7; 16,1; 23,4 e 33,1 mg O_3/L . Na Etapa 5, o efluente oxidado foi enviado para ensaio de biodegradabilidade. O efluente flotado, também foi oxidado com dosagens elevadas de ozônio, compreendidas entre 50 e 100 mg /L e pH de oxidação iguais a 7 e 12. Na Etapa 6, foram realizados ensaios de oxidação com o efluente final tratado pela ETE da indústria, com tempos de aplicação de ozônio iguais a 50% dos adotados nas Etapas 3 e 4. Com os resultados obtidos pôde ser concluído que o processo avançado de oxidação foi mais eficiente na Etapa 6 do que nas Etapas 3 e 4. O mecanismo de reação indireta do ozônio foi melhor que o da reação direta. A aplicação de dosagens elevadas de O_3 não foi eficiente na oxidação do efluente flotado. A Etapa 5 demonstrou que a oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 não foi eficiente na melhora da biodegradabilidade do efluente. Portanto, na indústria, o processo de oxidação avançada poderia ser aplicado utilizando-se H_2O_2/O_3 , no efluente final.

Palavras - chave: remoção de cor, efluente têxtil, ozonização, ozônio e peróxido de hidrogênio, oxidação química.

SUMMARY

SAIA, F.T. *Color removal of textile industry effluent by advanced oxidant process*. São Carlos, 1999. 319p. Dissertation (Masters) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

This work contains the study which verifies the applicability of the advanced process of oxidation (AOP) using O_3 e H_2O_2/O_3 in the color removal and biodegradability improvement of a textile type company (CAFI Ltda). During the first phase, frequent visits were made to the company for a process description of the treatment station of the effluents (ETE) and for a qualitative and quantitative characterization of the net effluents. At this time flotation tests of the effluents were carried out. During the second phase an oxidant test unit was elaborated. The oxidation tests were carried out and were divided in four stages. In the third and fourth stage the flotation effluent was oxidized with O_3 e H_2O_2/O_3 in relation to 0,2; 0,4; 0,6; and 0,8 in time applications of 2, 5, 10, 15 and 20 minutes, which correspond to dosages of 2,2; 7; 16,1; 23,4 and 33,1 mg O_3/L . During the fifth stage the oxidized effluent was routed to the biodegradable test. The flotation effluent was also oxidized with high dosages of ozone containing between 50 and 100 mg/L and pH of equal oxidation 7 and 12. During the sixth stage oxidation tests were carried out with the final treated effluent by the ETE (ETS) inside the industry with ozone application times equal to 50% of the time applied during the third and fourth stages. With these results it was concluded that the process of advanced oxidation was more efficient in stage six rather than in stage three and four. The mechanism of an indirect reaction of ozone was better than a direct reaction. The application of high dosages of ozone was not efficient in the oxidation of the flotation effluent. The fifth stage demonstrated that the oxidation with O_3 e H_2O_2/O_3 was not efficient in the improvement of the effluent biodegradability.

Therefore, in industry, the advanced process of oxidation could be applied using H_2O_2/O_3 , in the final treated effluent.

Keywords: color removal, textile effluent, ozonization, ozone and peroxid of hydrogen, chemistry oxidation.

1. INTRODUÇÃO

1.1. GENERALIDADES

O desenvolvimento urbano-industrial, indicadores de crescimento e progresso de uma comunidade, estado e país, pode resultar em melhoria de qualidade de vida para os indivíduos de uma sociedade, mas, quando realizado de forma desordenada, gera problemas ambientais, algumas vezes mais graves que os benefícios alcançados (BRESAOLA, 1983). O inadequado controle da qualidade dos efluentes gasosos, sólidos e líquidos provenientes dos centros industriais, acarreta imperiosamente a deterioração do equilíbrio ecológico na Biosfera. Além da problemática da poluição atmosférica, há também a poluição sobre o meio aquático. Os rios vêm sendo depositários de rejeitos já por longo tempo, alterando profundamente o estado natural deste meio, prejudicando a saúde, a segurança e o bem estar das populações, e ainda comprometendo a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins comerciais, industriais e recreativos (PORTO et al. 1991).

É importante salientar que a água, como os demais recursos naturais da biosfera, é escassa e seu uso racional inclui o monitoramento e a conservação de sua qualidade. A degradação desse recurso por problemas de poluição vem agravando as dificuldades para o seu aproveitamento e intensificando a sua escassez. Assim sendo, a Engenharia Sanitária e Ambiental tem se dedicado ao tratamento de efluentes por dois motivos principais. O primeiro por destacar-se a proteção da saúde pública e o segundo para atender a legislação ambiental brasileira e complementar à legislação da saúde pública, que contempla as seguintes prioridades: a saúde humana, a segurança e o bem estar da população, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente, e a qualidade dos recursos ambientais (DE LUCA, 1991).

Neste contexto, encontra-se a indústria, especificamente a têxtil, importante para todo o país pois fornece os elementos essenciais para a vestimenta da população. Pode ser de diferentes tipos: de lã, algodão, seda ou de fibras sintéticas. Nos países da América Latina, a indústria têxtil de algodão é a mais significativa pois há excelente

disponibilidade e qualidade dos recursos existentes. No entanto a inadequada disposição dos seus efluentes constitui um dos grandes problemas enfrentados pelas autoridades estatais, pois ocasiona efeitos negativos a saúde e ao meio ambiente, devido principalmente aos insumos utilizados no processo. Não obstante como os produtos utilizados são ricos em compostos químicos, tem-se observado uma tendência dos industriais em verificar a possibilidade de reduzir a quantidade de seus efluentes, o que significa reduzir os custos inerentes ao tratamento e disposição, os quais repercutem por sua vez nos custos diretos dos produtos (CEPIS, 1995).

Esta postura insere-se no contexto atual de gerenciamento na indústria, onde observa-se evolução gradativa de atitudes reativas, denominada de soluções “fim-de-tubo” e centradas no tratamento de efluentes visando apenas a adequação aos padrões de emissão, para atitudes pró-ativas, de prevenção da poluição, com objetivo de minimizar a geração de resíduos (OLIVEIRA, 1998; SILVA & TARALLI, 1996). É preciso esclarecer que o tratamento e a minimização de resíduos não são excludentes. Ao contrário, estão interligados, pois faz parte das técnicas de minimização de resíduos o desenvolvimento e aplicação de novas tecnologias de tratamento que possibilitem o reuso do efluente no processo produtivo, bem como a recuperação de produtos químicos presentes nos resíduos industriais.

Neste contexto, tem-se observado o emprego de processos avançados de oxidação, que utilizam oxidantes fortes, como por exemplo o ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta bem como as suas mais diversas combinações. Estes oxidantes promovem a quebra de moléculas refratárias, entre elas as de corante, com oxidação total ou parcial da molécula. Neste último caso, observa-se a formação de compostos mais simples, contribuindo para maior eficiência do posterior tratamento biológico visando a produção de efluente final com melhor qualidade.

As vantagens de se trabalhar com ozônio reside no fato deste oxidante ser um gás, e portanto, a ozonização é uma técnica que não gera lodo. Adicionando-se a isto, o ozônio apresenta elevado poder de oxidação o que lhe confere ampla versatilidade de aplicação em qualquer etapa do tratamento, bem como a possibilidade de eliminar algumas etapas e realizar combinação com outros oxidantes, entre eles a radiação

ultravioleta e o peróxido de hidrogênio, reduzindo assim, a quantidade de ozônio utilizada.

Este quadro associado ao desenvolvimento de equipamentos de geração de ozônio mais econômicos, a leis ambientais mais restritas e a taxação na utilização da água pelas indústrias vem tornar o emprego do ozônio viável econômica e ambientalmente (GÄHR et al., 1994).

A desvantagem do ozônio reside na sua elevada toxicidade quando presente na fase gasosa, e pelo fato deste oxidante ser altamente instável, o que requer a sua produção no local de consumo. Isto faz com que a concepção e operação de sistemas de ozonização requeiram cuidados especiais, devendo o tratamento do resíduo ser realizado em instalações fechadas e o gás remanescente destruído antes de ser lançado à atmosfera (MATTEO, 1992; ROTH, 1991).

1.2. OBJETIVOS

Visando contribuir para a melhora na remoção de cor de efluentes de indústrias têxteis, este trabalho realizado na indústria Têxtil CAFI apresentou como objetivos:

- ★ estudar a aplicabilidade de processos avançados de oxidação empregando-se ozônio (O_3) e H_2O_2/O_3 para remoção de cor de efluentes desta indústria com vistas ao reuso de água;
- ★ avaliar a ação do O_3 e do processo combinado H_2O_2/O_3 na remoção de cor e melhora da biodegradabilidade dos corantes

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A POLUIÇÃO AMBIENTAL E A NECESSIDADE DE REDUZÍ-LA

2.1.1. GENERALIDADES

De acordo com GRAEDEL (1997), nos ecossistemas biológicos, há intrínseca relação entre os seres vivos. Há organismos que utilizam a luz solar, água e minerais para crescer, enquanto outros consomem os primeiros e uns aos outros, vivos ou mortos, juntamente com os minerais e gases, e produzem resíduos de suas próprias atividades. Estes resíduos voltam ao ecossistema, como alimento, pela ação de alguns organismos que fazem a ciclagem de materiais, convertendo-os em minerais utilizados pelos produtores primários. Portanto, há uma complexa rede de processos na qual tudo o que é produzido é usado por algum organismo para o seu próprio metabolismo.

O fluxo de matéria apresentado pelos ecossistemas, são classificados em : fluxo linear, semicíclico e cíclico.

No processo linear os recursos são considerados ilimitados, pois há muito recurso disponível para as formas de vida que os utilizam. Não observa-se forte inter-relação com os componentes do sistema, e o fluxo de matéria gera linearmente o resíduo. O ecossistema apresenta pouca capacidade de resiliência, sendo muito vulnerável à qualquer perturbação. Portanto a sua sustentabilidade é muito restrita.

Quando a demanda por recursos aumenta de modo a aproximar-se da oferta, os recursos passam a ser limitados. Frente à esta situação, observa-se maior relação entre os componentes do ecossistema para utilizar eficientemente tanto os recursos quanto os resíduos. Deste modo a capacidade de resiliência do sistema aumenta e portanto a sua sustentabilidade também aumenta, mas ainda não é sustentável por longos períodos. Neste processo tem-se os fluxos semicíclicos de matéria.

Para o ecossistema ser definitivamente sustentável o fluxo de matéria tem de ser quase que completamente cíclico. Recursos e resíduos são indistinguíveis, uma vez que resíduo para um componente do sistema representa fonte para o outro.

Os três tipos de fluxos podem ser observados na Figura 01.

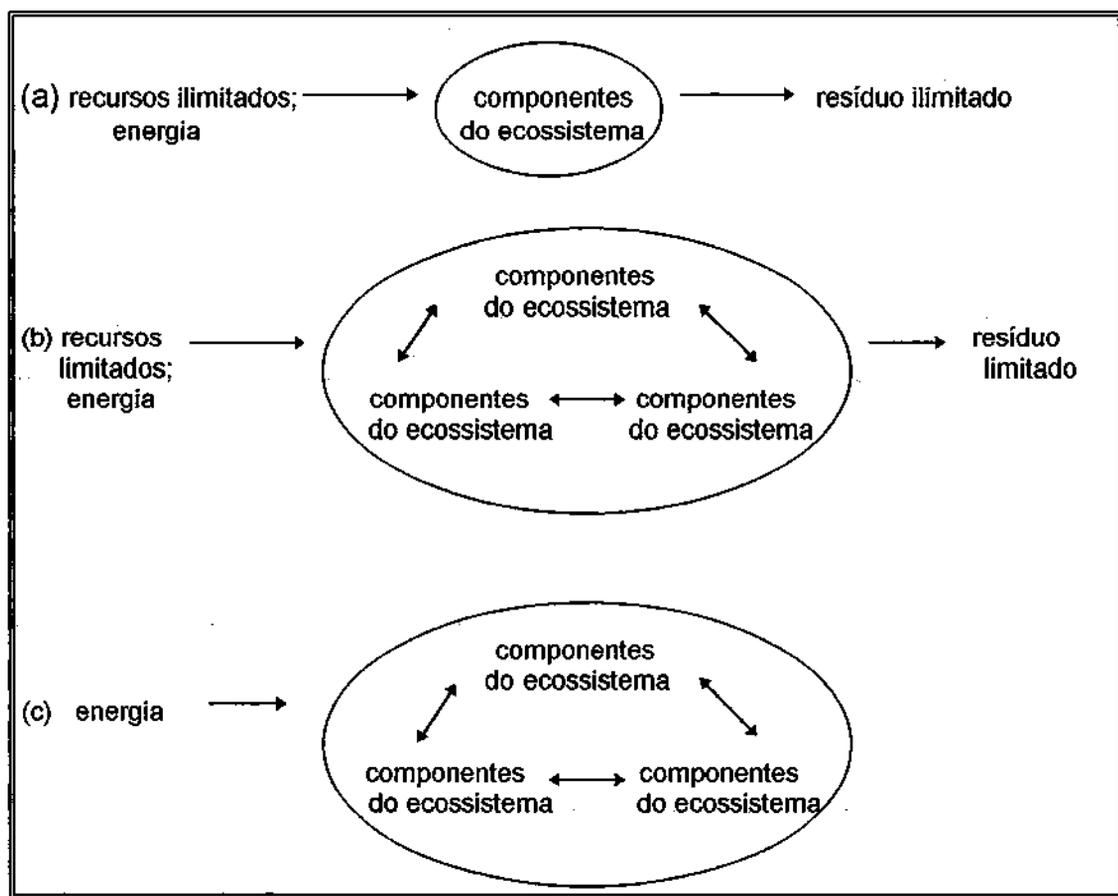


Figura 01 - (a) fluxo linear de matéria; (b) fluxo de matéria quase cíclico;
(c) fluxo cíclico de matéria

Fonte: GRAEDEL (1997)

Assim, de acordo com esse mesmo autor, o uso ideal dos recursos materiais disponíveis para o sistema industrial deveria ser similar ao modelo biológico do tipo (b). Entretanto, o que se observa é o uso predominantemente dissipativo (fluxo linear), onde os materiais são degradados sem reaproveitamento dos mesmos.

O modelo linear pode ser associado com o advento da Revolução Industrial, compreendida nos séculos XVIII e XIX, e a era do industrialismo, caracterizada pela obtenção de lucro a curto prazo, na qual, sociedade, indivíduos e natureza eram utilizados no processo produtivo excluindo a preocupação com as conseqüências a longo prazo. Os recursos eram abundantes e o processo de desenvolvimento feito num contexto de fartura global. Entretanto, os recursos são limitados e a capacidade

do ambiente de suportar a exploração de materiais e de assimilação de resíduos oriundos das atividades humanas também é limitada (¹VESENTINE, 1996 apud OLIVEIRA, 1998).

Mesmo assim, de acordo com MERICO (1996), a economia ainda se parece com uma grande máquina destinada a aumentar o consumo e faz isto até independentemente da sociedade a que pertence, de suas aspirações e necessidades. Isto porque a análise econômica continua fortemente centrada somente no fluxo monetário e no crescimento econômico, negligencia o pressuposto básico de que a biosfera é finita e que a economia deve se ajustar aos limites do ambiente natural, negligencia o papel do capital natural e, finalmente, negligencia as mudanças qualitativas no estado da matéria, ou seja, os fluxos energéticos.

Assim fatores como depleção da base dos recursos naturais, crescimento populacional humano exponencial, e sistemas produtivos que utilizam tecnologias poluentes e de baixa eficácia energética, podem ser considerados como decorrentes de um causa maior, qual seja as bases do atual sistema produtivo.

É necessário reconhecer, portanto, que algo está errado: que as presentes políticas econômicas não mais respondem aos desafios deste novo momento histórico, no qual os limites da biosfera, tanto como receptora de resíduos, quanto fonte de materiais e energia, já foram atingidos, e até mesmo ultrapassados, provocando rupturas.

¹VESENTINE, W. (1996). *Sociedade e Espaço. Geografia Geral e do Brasil*. 32ª ed. São Paulo, Ática S.A. apud OLIVEIRA, C.A.A. (1998). *Programa de prevenção da poluição industrial: estudo de caso no processo de acabamento de metais de uma indústria*. São Carlos. 152p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A manutenção das funções econômicas do ambiente natural é a questão a ser abordada para que o ambiente possa desempenhar o seu papel de sustentar a economia (MERICO, 1996). Dentre estas funções pode-se citar:

- ☆ suprimento direto de recursos naturais para o processo de produção;
- ☆ fornecimento de serviços ambientais dos sistemas de suporte da vida (ciclos biogeoquímicos, regulação climática, proteção da camada de ozônio, funcionamento geral dos ecossistemas);
- ☆ capacidade assimilativa do meio ambiente de receber os resíduos oriundos do processo econômico e
- ☆ fonte direta de bem-estar pela utilização da natureza para apreciação, valores espirituais, recreação e outros.

Assim, segundo este mesmo autor, para que estes objetivos sejam atingidos e mantidos por longos períodos de tempo, é necessário o cumprimento de certas regras de manejo dos recursos naturais, tais como:

- ☆ não utilizar recursos renováveis, em uma taxa acima de sua capacidade de regeneração e
- ☆ não despejar na natureza mais resíduos que a sua capacidade de assimilação.

Neste contexto, observa-se crescente pressão por parte das organizações não governamentais, do mercado internacional e da legislação ambiental com respeito à qualidade ambiental, provocando resposta positiva no setor industrial tanto no aspecto gerencial quanto no operacional (SILVA & TARALLI, 1996).

No âmbito gerencial, verifica-se uma tendência cada vez maior no sentido de implementação de Sistemas de Gestão Ambiental, os quais tem como principal instrumento a auditoria ambiental com requisitos estabelecidos pelas normas ISO 14000. Observa-se também o lançamento de programas como a Atuação Responsável, direcionado principalmente à rotulagem ambiental, os chamados “selo verde”, apresentados por alguns produtos e embalagens (SILVA & TARALLI, 1996; OLIVEIRA, 1998). No aspecto operacional, as ações estão evoluindo em escala crescente. Primeiramente, por meio de uma postura reativa, com melhoria nos métodos de tratamento e disposição de resíduos, visando o atendimento aos padrões

exigidos pela legislação, os quais por sua vez visam a minimização do impacto ambiental. Essa linha de ações, denominadas de soluções “fim-de-tubo”, caracteriza-se, entretanto, por ser mais uma forma de controle da poluição gerada, transferindo geralmente resíduos de um meio para outro, ou de um local para outro, não combatendo de forma efetiva a poluição ambiental (SILVA & TARALLI, 1996)

Mais recentemente, observa-se mudança progressiva no sentido de atitudes pró-ativas, na linha de prevenção da poluição, cujo objetivo é a busca da minimização da geração de resíduos. Nesta linha de pensamento insere-se o conceito de ecologia industrial, um novo termo aplicado ao estudo das relações entre a indústria e o meio ambiente, visando otimizar a ciclagem total dos materiais industriais, desde a matéria prima até o produto final, cujo esquema pode ser observado na Figura 02, a qual demonstra com maior detalhe o modelo de fluxo de matéria do tipo (b) apresentado na Figura 01. A ecologia industrial realiza estudos de interação dos processos e fluxos industriais e da matéria, de modo a otimizar os usos dos recursos, energia e por conseguinte do capital (SILVA & TARALLI, 1996; GRAEDEL, 1997; MATTOS, 1997; OLIVEIRA, 1998).

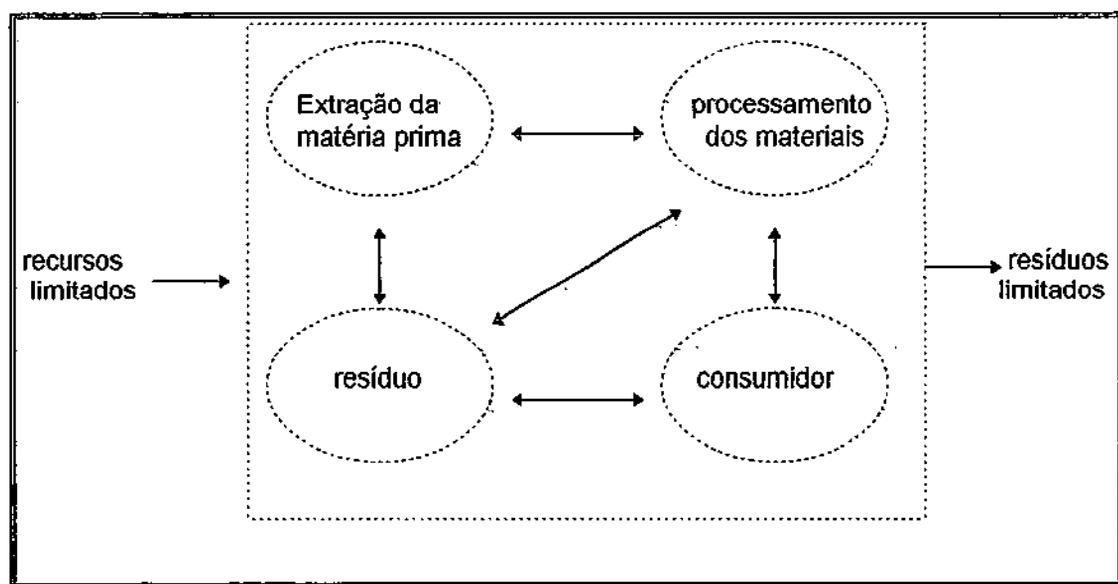


Figura 02- Modelo do tipo (b) de fluxo de materiais para ecossistemas industriais

Fonte: GRAEDEL (1997).

Dentre as técnicas utilizadas na ecologia industrial para a minimização de resíduos, está o reuso do efluente, tornando de extrema importância, portanto, a realização de pesquisas referentes a novas tecnologias de tratamento que adequem o

efluente a padrões de qualidade compatíveis ao seu reuso interno ou externo à indústria.

Pode-se observar portanto, que o contexto histórico atual impõe uma nova concepção de gerenciamento industrial, baseado numa série sistematizada de medidas que visam reduzir ao máximo possível a quantidade de resíduos a serem tratados ou dispostos. Os melhores resultados são obtidos quando da combinação de ambos os métodos de controle e prevenção da poluição (OLIVEIRA, 1998).

2.1.2. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE MINIMIZAÇÃO DE RESÍDUOS

Há vários termos utilizados para a minimização de resíduos, que encerram o mesmo conceito. São estes: prevenção à poluição, redução de resíduos, tecnologias limpas, tecnologias ambientais e tecnologias de baixo ou nenhum resíduo (MATOS, 1997).

De acordo com CEPIS (1995), o termo minimização de resíduos, constitui em uma estratégia gerencial que visa reduzir o volume e a carga contaminante dos efluentes gerados por um processo produtivo. Em outros termos é a estratégia para otimizar os processos responsáveis pela produção de descargas residuárias líquidas e sólidas bem como emissões gasosas.

Sua sistemática envolve cuidadoso planejamento e determinação dos objetivos a serem alcançados; o estudo do processo de geração de resíduo com seleção das áreas específicas de aplicação do programa e elaboração de alternativas de minimização; avaliação da viabilidade das alternativas quanto aos aspectos técnico, ambiental e econômico; seleção das melhores opções e, finalmente, a implementação. Contínua análise dos resultados é efetuada, como forma de avaliação do desempenho do programa concernentes à concretização das metas traçadas no planejamento (NEWTON, 1990).

Deste modo, o programa de minimização de resíduos consiste num esforço sistematizado, compreensível e contínuo para a redução da geração de poluentes, sendo o marco principal para definir esta atividade, centrado no processo produtivo, destacando a redução na fonte geradora. Quando da inviabilidade da aplicação desta

alternativa, devem ser utilizados a reciclagem, o tratamento e em último caso a disposição final do resíduo (CEPIS, 1995).

Assim sendo, pode-se observar que a minimização é uma alternativa interessante pois reduz o volume de resíduo gerado pela indústria, diminui a carga contaminante lançada ao meio ambiente e otimiza o processo produtivo, refletindo em benefício econômico para a mesma.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1988), sugere, uma hierarquia de alternativas de manejo de resíduos segundo suas ordens de importância:

- ☆ evitar
- ☆ minimizar
- ☆ reciclar
- ☆ tratar
- ☆ disposição final

O Quadro 01 apresenta as definições das alternativas de manejo de resíduos .

Quadro 01: Hierarquia da EPA para o gerenciamento de resíduos

REDUÇÃO NA FONTE: redução ou eliminação do resíduo na fonte, geralmente no processo produtivo. Implica em qualquer atividade que reduza a quantidade de resíduos existente no processo, tais como:

- modificações no processo de produção;
- substituição de matéria-prima e melhoramentos na purificação da mesma, bem como modificações na prática de manejo e nas medidas básicas operacionais simples;
- aumento da eficiência do maquinário e reciclagem dentro do processo de produção.

RECICLAGEM: uso ou reuso de resíduos perigosos como um substituto efetivo para o produto final ou como um ingrediente ou matéria-prima em um processo industrial. Inclui a recuperação de frações úteis de contaminantes dentro de um resíduo ou a sua remoção para viabilizar o reuso do resíduo. A reciclagem pode ocorrer no local de geração do resíduo ou fora dele.

TRATAMENTO: consiste em qualquer método, técnica ou processo capaz de modificar as características físicas, químicas ou biológicas de um resíduo perigoso, de modo a neutralizá-lo. Significa ainda, recuperar energia ou recursos materiais do resíduo, ou retorná-lo ao meio como resíduo não perigoso, menos perigoso, seguro para manejo, possível de ser recuperado, estocado ou reduzido em volume.

DISPOSIÇÃO: é a deposição ou alocação de resíduos perigosos dentro ou sobre qualquer terreno ou reservatório de água de modo que o resíduo ou quaisquer de seus constituintes possam ser lançados à atmosfera, corpos receptores hídricos, inclusive os subterrâneos, e solo.

Fonte: FREEMAN (1990).

A Figura 03 ilustra as técnicas de minimização de resíduos segundo ²BATSTONE, SMITH & WILSON (1989) apud CEPIS (1995). De acordo com estes autores, para atingir maior eficiência e alcançar viabilidade econômica, tais técnicas devem ser utilizadas em conjunto, podendo ser aplicadas em muitos estágios do processo industrial.



Figura 03 - Minimização de Resíduos (Batstone, Smith & Wilson, 1989).

Fonte: CEPIS (1995), adaptado

As etapas envolvidas em um programa de minimização de resíduos por uma indústria estão fundamentadas na concepção, planejamento, desenvolvimento, implementação e manutenção do programa, na medida em que cada etapa estabelece o que fazer e como fazer (NEWTON, 1990).

Maiores detalhes sobre as técnicas e etapas de implementação de um programa de minimização de resíduos, bem como resultados práticos podem ser encontrados nos trabalhos desenvolvidos por MATOS (1997) e OLIVEIRA (1998).

²BATSTONE, R.; SMITH, J.E.JR.; WILSON, D. (1989). *Technical Paper*. Washington, D.C. The World Bank. v.1, cap. 4: The safe disposal of wastes: the special needs and problems of developing countries. apud Centro PanAmericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. (1995). *Informe Técnico Sobre Minimización de Resíduos en la Industria Textil*. OPS/CEPIS/PUB.

2.2. A INDÚSTRIA TÊXTIL NO CONTEXTO DA MINIMIZAÇÃO DE RESÍDUOS

2.2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O PROCESSO PRODUTIVO TÊXTIL

De acordo com CEPIS (1995), um breve histórico sobre a indústria têxtil demonstra que o seu progresso sempre foi determinado pelos requerimentos do mercado. Nas décadas de 1950 e 1960, com o advento das fibras de polímeros sintéticos e de novas gamas de corantes houve o desenvolvimento para os processos úmidos. Na década de 1970 com a crise do petróleo, maior ênfase foi canalizada para o desenvolvimento de equipamentos visando o controle de água e energia bem como para a introdução de processos mais racionalizados de produção. A década de 1980 foi caracterizada como a era do consumidor e as relações no mercado têxtil se converteram no fator decisivo. Na década de 1990 as demandas do mercado, assim como os regulamentos para a proteção do meio ambiente, são, provavelmente, os fatores dominantes. Isto juntamente com a pressão dos custos, forçou a indústria têxtil a otimizar seus processos para continuar a ser competitiva tanto nos mercados regionais quanto nos internacionais. Entretanto, nos países subdesenvolvidos os custos de trabalho resultam ser mais relevantes, colocando-se em último lugar os custos associados com a proteção ao meio ambiente.

Segundo GERMIRLI et al. (1990), BANAT et al. (1996) e TÜNAY et al. (1996), as indústrias têxteis apresentam natureza complexa em termos da diversidade de materiais e produtos químicos aplicados em seus processos produtivos. Diferentes técnicas e uma gama bastante variável de operações e processos estão envolvidos dentro destas indústrias. Devido à esta estrutura dinâmica, não tem sentido propor um efluente têxtil típico. É impraticável tentar explicar as diferenças entre efluentes provenientes de diferentes fontes sem antes referir às características essenciais do processo de produção dos mesmos. Somando-se a isto, as diferentes fases e equipamentos fazem com que os despejos provenientes dos processos industriais apresentem grande variação de qualidade e quantidade, de hora em hora e, mesmo em alguns processos, de minuto a minuto (BRESAOLA, 1983; PAGANINI, 1993; GRAVELET-BLONDIN et al. 1997).

No ramo têxtil encontra-se o processamento de diferentes tipos de fibras, tais como: polyester, nylon, juta, lã, algodão, acrílico e outros (CEPIS, 1995).

De acordo com BRESAOLA (1983), as indústrias têxteis, de um modo geral, utilizam fibras naturais e sintéticas para a produção de um material final que pode ser fios ou tecidos, com acabamentos os mais variados. Para atingir esses objetivos, diferentes mecanismos ou processos são utilizados, bem como diversos produtos químicos, pigmentos e óleos dissolvidos em forma coloidal e outras substâncias, produzindo por conseguinte efluentes líquidos que podem deteriorar a qualidade do ambiente se não forem devidamente tratados. Este quadro levou a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) a classificar estas indústrias em diferentes categorias de acordo com o seu processo produtivo (KERMER, 1988).

No Brasil, em particular, considerável número de indústrias apresenta processamentos da fibra em estado natural. Neste grupo estão presentes as que executam somente fiação ou tecelagem. Em outras indústrias além destes setores encontra-se os de tingimento, estamparia e acabamento, nas quais despejos líquidos são gerados e devem ser adequadamente caracterizados e tratados. Há também indústrias menores e em grande número que, utilizando o material já tecido, trabalham para dar acabamento final englobando: branqueamento, tingimento, estampagem e engomagem.

A Figura 04 ilustra o fluxograma genérico do processo industrial têxtil para o algodão e tecidos sintéticos. A Tabela 01 demonstra as características das águas residuárias conforme as etapas do processo de produção.

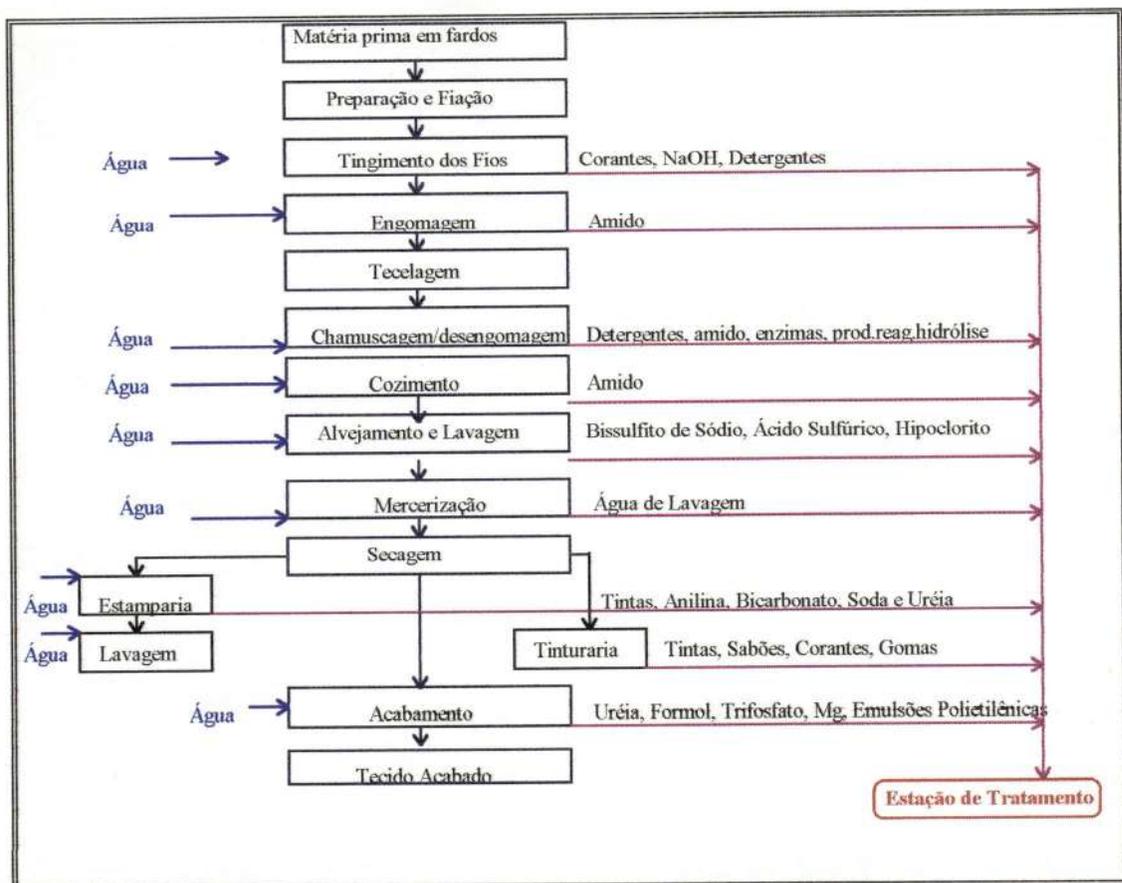


Figura 04 - Fluxograma do processo industrial de algodão e tecidos sintéticos

Fonte: BRAILE & CAVALCANTI (1993)

Tabela 01 - Características típicas das águas residuárias de processos da fabricação de tecidos.

Processo	Volume (m ³ /t)	DBO ₅ (kg/t)	SST (kg/t)	SDT (kg/t)	pH
Engomagem	4,2	2,8	-	57	7 - 12
Desengomagem	22	58	30	53	7
Cozimento	100	53	22	65	10 - 13
Alvejamento	100	8	5	35	8,5 - 9,6
Mercerização	35	8	2,45	33	5,5 - 9,5
Tingimento	50	60	25	70	5 - 10
Estamparia	14	54	12	71	-

Fonte: Nota Técnica sobre Tecnologia de Controle - Indústria Têxtil, NT-22 (CETESB - 1991).

2.2.2. DESCRIÇÃO DE ALGUNS PROCESSOS DE TINGIMENTO UTILIZADOS NAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Em decorrência da indústria estudada nesta pesquisa praticar o tingimento de fibras de algodão, será exposto, a seguir, algumas considerações somente sobre as operações envolvidas neste processo, descrito em BRESAOLA (1983).

- **Lavagem inicial das fibras:** a lavagem inicial é um processo no qual as fibras sintéticas ou naturais são submetidas em aparelhos adequados contendo água cuja variação de temperatura situa-se entre 70 a 75 °C. Neste processo são utilizados detergentes catiônicos, aniônicos ou não iônicos, quando são retiradas as impurezas e emulsões oleosas. Uma vez realizada a descarga da água de lavagem, as fibras são submetidas a nova operação de lavagem para remoção de sabões e viabilizar a realização da fase de tingimento.

- **Processos de tingimento:** a fase de tingimento, a responsável pela aplicação de cor aos materiais, pode ser realizada de diferentes formas, a saber: tingimento direto, tingimento por absorção, tingimento por saturação, tingimento à base de enxofre e tingimento rápido.

Do ponto de vista químico o tingimento é semelhante, quer se trate de tecidos, fios ou fibras, e depende somente do tipo de material e do tipo de corante empregados. Assim, quando se pretende tingir algodão em fibras, em tecido ou em fios, mudam-se os equipamentos, porém os compostos químicos responsáveis pelos tingimentos são dos mesmos grupos químicos para cada tipo de tingimento.

a) **Tingimento rápido:** consiste em aplicar um corante que seja insolúvel em água mas que, na presença de uma substância química redutora, adquira forma solúvel sendo posteriormente aplicado ao material. A fibra após absorver o corante solúvel, é submetida ao processo de oxidação, tornando o corante impregnado à fibra novamente insolúvel. Este tipo de tingimento apresenta grande resistência à

descoloração quando submetido a diferentes comprimentos de onda, lavagens e luz solar.

b) Tingimento direto: é assim chamado devido ao tipo de aplicação do corante ao material. Como não são utilizadas substâncias químicas, antes ou após ao processo para manter a quantidade do corante impregnado no material, é um tingimento rápido e barato, porém apresenta pouca resistência à manutenção da cor quando comparado com outros tipos de tingimentos.

c) Tingimento por absorção ou progressivo: realiza-se com o desenvolvimento de dois processos químicos. Em uma primeira etapa, o corante é introduzido no meio em tingimento, sendo absorvido pelas fibras. Posteriormente, no mesmo equipamento é introduzido um segundo composto químico, o dispersante, que reage com o primeiro no interior da fibra, originando um composto colorido estável. É um tingimento rápido, mas que não apresenta grande resistência à exposição à luz.

d) Tingimento à base de naftol: neste tipo de tingimento é aplicado inicialmente substância dispersante no meio, que impregna o fio a ser tingindo e, após aplicação do corante, procede-se o tingimento. Nos processos atuais este tingimento é realizado dissolvendo-se o naftol com hidróxido de sódio sob aquecimento.

A vantagem deste processo é a rapidez e economia, apresentando, porém, a desvantagem na limitação da cor que se deseja aplicar à fibra.

e) Tingimento à base de enxofre: é usado principalmente no processamento de algodão e no tingimento com cores muito escuras como o preto, azul marinho e marrom. Geralmente empregam-se corantes insolúveis e que requerem soluções alcalinas para a sua dissolução e aplicação. O tingimento é realizado em temperaturas que variam entre 60^oC a 90^oC, utilizando-se substâncias redutoras. Em seguida, o material é submetido a processo de oxidação.

- **Lavagem das fibras tingidas:** após a fase de tingimento, o material é lavado para a retirada das impurezas restantes e, posteriormente, as fibras podem ser submetidas à lavagem adicional para limpeza final. Em alguns casos tem-se a adição de amaciantes. Isto feito, o material é centrifugado, seco em estufa e colocado à disposição do processamento das fibras, seja esta fiação ou tecelagem.

Assim, no processamento de fibras e fios em indústrias têxteis, os despejos líquidos são em sua maioria provenientes das operações de lavagem, branqueamento, tingimento, secagem, estampagem e acabamento final (BRESAOLA, 1983 e GRAVELET-BLONDIN et al 1997), conforme ilustrado na Figura 04.

As operações de tingimento e acabamento são tais que os corantes utilizados podem variar diariamente e em algumas ocasiões, várias vezes num mesmo dia, devido à natureza do processo de banho de tinta. Mudanças freqüentes de corantes empregados nos processos de tingimento, causam variações significativas nas características da água residuária, particularmente no pH, cor, DQO e temperatura (LIN & CHEN, 1996).

2.2.3. IMPACTO AMBIENTAL E SOCIAL DAS ATIVIDADES INDUSTRIAIS TÊXTEIS: OS EFLUENTES LÍQUIDOS

Impacto ambiental é o conjunto de efeitos positivos e negativos, exercidos por uma determinada atividade econômica, ao ambiente físico, antrópico e biológico, na zona de influência da atividade, desde o seu projeto até a sua execução e desativação. Assim, o estudo prévio de impacto ambiental é de extrema importância para que a atividade tenha sustentabilidade econômica, social e ambiental a longo prazo.

No escopo deste trabalho, o impacto ambiental será considerado apenas como diagnóstico das conseqüências produzidas pelas indústrias têxteis.

Os problemas ambientais ocasionados por estas indústrias são amplamente associados aos efluentes líquidos, mas os resíduos sólidos, a poluição sonora, o consumo de energia e as emissões gasosas são também importantes (GRAVALET - BLONDIN et al. 1997). A Figura 05 demonstra genericamente os impactos ambientais de indústrias têxteis.



Figura 05 - Impacto Ambiental de Indústria Têxtil

Fonte: CEPIS (1995), adaptado

RICHARDSON (1988) relata que os efluentes líquidos têxteis apresentam como um dos principais problemas a elevada cor, por esta estar relacionada à qualidade das águas. Descargas de pigmentos no corpo de água receptor são freqüentes e podem provir de três fontes: síntese de pigmentos e corantes, de indústrias que utilizam etapas de tingimento e de residências. Não é permitido atribuir cor a um rio, pois a mesma poderá dificultar a atividade fotossintética dos vegetais, captação e tratamento para abastecimento público.

Segundo BANAT et al. (1996) há mais que 8000 produtos químicos associados com os processos de tingimento e mais de 7×10^5 toneladas de corantes são produzidos anualmente. Estes corantes são polímeros de estrutura complexa, sendo classificados como ácido, reativo, básico, disperso, azo, diazo e complexos de metais.

As únicas características comuns a todos é a capacidade de absorver luz na região visível e serem de difícil tratabilidade por processos biológicos ou qualquer combinação de métodos biológicos e físicos/químicos convencionais.

O interesse no potencial de poluição dos corantes utilizados nas indústrias têxteis deve-se principalmente às suas propriedades cancerígenas e à sua toxicidade. Isto porque muitos corantes são fabricados a partir de produtos cancerígenos, tais como benzidina e outros compostos aromáticos. A este quadro soma-se a capacidade acumulativa de alguns corantes dispersos, tendo sido encontrada altas concentrações de íons de metais pesados em algas e vegetais superiores expostos a tais efluentes (³CLARKE & ANLIKER, 1980 apud BANAT et al. 1996).

Além disso, a presença de concentrações pequenas de corantes na água (menos que 1mg/L para algumas tintas) torna-se visível, afetando a transparência da água e a solubilidade dos gases em lagos, rios e outros corpos de água. (BANAT et al. 1996). Entretanto a carência de dados sobre as propriedades de muitos corantes tem sido o principal problema na identificação de suas características comuns. A classificação acima mencionada como ácido, básico e disperso, considera apenas a estrutura molecular dos corantes o que é inadequado para propostas de avaliação de impacto ambiental (BROWN et al. 1981).

Outras características importantes dos efluentes têxteis são os teores elevados de sólidos suspensos, o alto pH, a elevada temperatura e presença de metais pesados, todos afetando adversamente o ecossistema aquático quando lançados sem o devido tratamento.

Os sólidos suspensos, provenientes principalmente das fibras dos tecidos, têm de ser removidos a níveis exigidos pelos padrões de emissão, pois a sua presença em excesso num corpo de água pode causar impacto substancial na vida aquática. Isto por dificultar ou até impedir a penetração de luz solar até os vegetais, os quais constituem a base da cadeia alimentar e necessitam da luz para realizarem a fotossíntese; bem como por criarem condições não sanitárias caso grande parcela dos sólidos suspensos for constituída de matéria orgânica. Isto porque, se grande parte da matéria orgânica for biodegradável ocorrerá depleção nos níveis de oxigênio dissolvido no corpo de água receptor.

³CLARKE, E. A. & ANLIKER, R. (1980). Organic dyes and pigments. *The Handbook of Environmental Chemistry*. Hutzinger, Springer, Heidelberg, p.181-215. apud BANAT, I. M.; NIGMAN, P.; SINGH, D. & MARCHANT, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A Review. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 217-227.

Essa depleção terá impacto negativo sobre o ecossistema aquático, afetando adversamente os peixes e outros organismos que utilizam o oxigênio dissolvido para a sua sobrevivência e atividades metabólicas. A redução no oxigênio dissolvido por sua vez, favorecerá o crescimento de organismos anaeróbios os quais, por meio de sua atividade metabólica, produzem subprodutos com odores (AL LAYALA & AL RAWI, 1988).

A elevada temperatura, por constituir poluição térmica no ponto de lançamento do efluente, afeta os organismos aquáticos além de dificultar o uso da água para outros fins.

Os metais pesados interferem na atividade enzimática dos microrganismos. Portanto devem ser removidos dos efluentes e quando há tratamento biológico, devem ser removidos a montante do mesmo.

Um corpo de água que apresenta a sua qualidade deteriorada por efluentes tóxicos ou por qualquer outra atividade industrial ou doméstica, tem os seus usos múltiplos comprometidos, muitos dos quais essenciais à vida humana, tais como: uso doméstico (abastecimento humano e animal); industrial (produção de bens de consumo); agrícola (irrigação para produção de alimentos); hidroeletricidade (geração de energia); piscicultura (criação de peixes); saneamento básico (proteção à saúde pública); navegação (transporte seguro de cargas e passageiros); usos ecológicos (manutenção da fauna e flora); recreação (lazer aquático) (MAIA, 1997 & CEPIS, 1995).

Neste contexto a legislação ambiental está cada vez mais exigente, na maioria dos países, com respeito à tratabilidade de efluentes industriais. No caso de efluentes tóxicos, observa-se atenção maior principalmente quanto à remoção de cor. Recentemente as agências federais e estaduais de meio ambiente dos EUA e Europa têm requerido baixos limites de cor nos efluentes para lançamento em corpos de água. Apesar dos efeitos deletérios que efluentes coloridos causam em um corpo de água, na legislação brasileira não há limites de cor nos padrões de emissão dos efluentes, nem nos padrões de qualidade dos corpos de água receptores.

2.2.4. REUSO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

O reuso planejado das águas residuárias não é um conceito novo, sendo praticado há muitos anos em todo o mundo. Em 1973 a OMS já publicara um relatório técnico referente ao reuso de efluentes, sugerindo processos e tratamentos para atendimento aos critérios de qualidade nos reusos voltados para irrigação, aquacultura, usos industriais, reusos municipais potáveis e não potáveis (CROOK, 1993).

Ainda de acordo com este autor, o reuso de água é viável ambiental e economicamente pois reduz a demanda sobre os mananciais devido à substituição na fonte, além de diminuir a descarga de efluentes nas águas superficiais. Esta prática é de fundamental importância, inclusive nos tempos atuais, pois com o crescimento concomitante do binômio demanda de água-população, o reuso intencional será cada vez mais considerado no planejamento e na exploração de novos mananciais.

Segundo ODENDAAL (1991), os efluentes industriais podem ser reutilizados diretamente pelas indústrias como também indiretamente para outros fins. Dentre os possíveis reusos pode-se citar:

- ☆ reuso direto de efluentes tratados para água potável, industrial ou aplicação na agricultura;

- ☆ reuso indireto pelas emissões de efluentes tratados no corpo de água receptor ou pela infiltração em aquíferos e

- ☆ reciclagem interna realizada pelas indústrias.

De acordo com CROOK (1993), dentre os usos internos pelas indústrias, os mais comumente utilizados são: a água para resfriamento, processamento, alimentação de caldeiras, lavagem, transporte de material, podendo também integrar o produto da indústria.

Os critérios de qualidade para reuso tanto direto quanto indireto de efluentes industriais são baseados em requisitos de usos específicos, em considerações estéticas e ambientais e na proteção da saúde pública e do trabalhador, sendo impossíveis de generalização (CROOK 1993; ODENDAAL, 1991). Na Califórnia, por exemplo, os critérios de recuperação da qualidade da água para fins industriais foram baseados:

☆ na capacitação de estações de tratamento de água residuárias bem projetadas e operadas, capazes de garantir o atendimento aos limites específicos para a qualidade do efluente;

☆ na experiência operacional da disposição e reuso de efluentes;

☆ na avaliação de pesquisas pertinentes e de dados relacionados aos efeitos na saúde e

☆ no desejo de não permitir riscos graves provocados pelo reuso de água.

A indústria têxtil é uma das indústrias que consomem consideráveis quantias de água e produtos químicos nos seus processos produtivos. Eles são primeiramente utilizados nas operações de tingimento e acabamento nas quais os tecidos são tingidos e processados a produtos finais (BANAT et al. 1996). Neste processo, grande volume de água é consumido para cada tonelada de tecido processado, conforme ilustrado na Tabela 01. Essa água irá constituir parcialmente a água residuária a qual necessita ser tratada antes da disposição final (CEPIS, 1995).

Deste modo, o uso da água e disposição dos efluentes têxteis não deveria ser analisado como dois problemas separados, uma vez que a sobrevivência da indústria no futuro pode depender do grau em que a água possa ser reutilizada (AL-LAYLA & AL RAWI, 1988).

Neste contexto, GRAU (1991) e GRAVELET-BLONDIN et al. (1997) propõem estratégias de manejo do uso da água e de tecnologias de controle da poluição aplicadas ao processo de produção que resultem em utilização eficiente dos recursos hídricos bem como geração menor de resíduos, diminuindo assim a carga poluidora das águas residuárias. Pode-se citar como exemplo destas estratégias:

☆ redução na fonte e reciclagem direta da água num mesmo processo de produção ou em outros processos;

☆ reciclagem da água residuária após tratamento intermediário;

☆ reciclagem da água após tratamento final;

☆ reuso da água municipal ou residuária tratada;

☆ substituição da água por solventes que possam ser regenerados;

☆ aumento da afinidade da fibra a auxiliares têxteis e tintas, aumentando a permanência dos agentes retidos na fibra;

☆ melhora na remoção e biodegradabilidade de auxiliares e outros químicos com o objetivo de facilitar o reuso e a reciclagem do efluente;

☆ quando do lançamento dos efluentes ao corpo de água receptor, os mesmos devem atender aos padrões de emissão. Caso estes padrões sejam insuficientes para manter a qualidade do corpo de água receptor, padrões mais restritivos devem ser estabelecidos e

☆ violações aos padrões de lançamento devem ser consideradas somente em último caso, e devem ser justificadas com bases tecnológicas, econômicas e ambientais.

RIGONI-STERM et al. (1996) estudaram o tratamento de água residuária proveniente de processos de lavagem, de engomagem e de tingimento de lycra e seda visando a possibilidade de reuso nos processos de lavagem e preparação de pasta de engomagem. O efluente bruto apresentava altas concentrações de nitrogênio amoniacal (na forma de uréia), além de surfactantes empregados na preparação do corante. A alta relação DBO_5/DQO , indicou a possibilidade de tratamento biológico. Assim, estes autores adotaram o sistema de nitrificação-desnitrificação com retorno de lodo, para remoção de nitrogênio. Para o reuso do efluente como água de lavagem, foi implementado sistema de filtração com quartzo para remoção dos sólidos suspensos remanescentes, seguido por esterilização com radiação ultravioleta para cessar os processos biológicos. O reuso do efluente na preparação da pasta exigiu remoção de cor remanescente do tratamento biológico. Para tanto foi realizada ozonização, anteriormente à filtração.

Este tratamento foi operado na indústria durante dez meses, para avaliação. Com os resultados obtidos, estes autores puderam observar que a qualidade do efluente final estava compatível ao seu reuso interno e atendeu aos padrões de emissão. O reuso da água residuária nos processos de lavagem economizou 30% no consumo de água e a ozonização não somente diminuiu a cor do efluente permitindo o seu reuso, como também propiciou remoção adicional de DQO e surfactantes remanescentes do tratamento biológico.

De acordo com o exposto, observa-se que estão sendo realizadas cada vez mais pesquisas referentes à identificação de métodos mais eficientes e de menor custo na remoção de cor e aumento da biodegradabilidade das complexas moléculas corantes bem como a possibilidade de recirculação dos efluentes têxteis e a recuperação dos produtos químicos e subprodutos utilizados nos processos produtivos. Neste contexto, os processos avançados de oxidação estão sendo cada vez mais pesquisados para o tratamento de águas residuárias.

2.2.5. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS TÊXTEIS

A partir de levantamentos realizados por NEMEROW (1971); KROGH & HOG. (1976); BRESAOLA (1983); LONGO (1987); BANAT et al. (1996); LIAKOU et al. (1997) entre outros autores e conforme já descrito anteriormente, os efluentes têxteis apresentam como principais características:

- ☆ os despejos líquidos provenientes do processo de tingimento apresentam variação em suas características físico-químicas devido à presença de diversos tipos de corantes utilizados e o modo pelo qual são aplicados; apresentam intensa coloração e podem ser tóxicos; as moléculas corantes apresentam pouca biodegradabilidade; possuem corantes e pigmentos de difícil remoção, sal, hidróxido de sódio e umectante;

- ☆ os despejos líquidos provenientes das operações de purga dos fios geralmente contêm hidróxido de sódio, umectante, peróxido de hidrogênio e impurezas removidas do tecido;

- ☆ os efluentes oriundos das unidades de engomagem possuem elevada concentração de amido e elevada DBO;

- ☆ os efluentes de algumas operações apresentam temperatura elevada e

- ☆ as descargas são deficientes em nutrientes e não contêm microrganismos patogênicos.

Em relação ao tratamento dos efluentes de indústrias têxteis, os métodos comumente empregados incluem várias combinações de processos biológicos, físicos

e químicos para remoção de cor e matéria orgânica (CEPIS, 1995; TÜNAY et al. 1996). Dentre os métodos e combinações possíveis de serem aplicados ao tratamento de efluentes provenientes dos processos de tingimento, pode-se destacar:

- ☆ tratamento biológico anaeróbio ou aeróbio (lodos ativados ou aeração prolongada);
- ☆ coagulação/precipitação: com emprego de compostos de ferro/alumínio;
- ☆ floculação combinada com flotação;
- ☆ eletroflotação;
- ☆ membranas: por meio de ultrafiltração ou nanofiltração;
- ☆ adsorção: com carvão ativado;
- ☆ extração por troca iônica;
- ☆ coagulação eletrocinética;
- ☆ destruição eletroquímica;
- ☆ oxidação química com hipoclorito de sódio e
- ☆ processos avançados de oxidação utilizando-se oxidantes fortes tais como : ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

De acordo com BANAT et al. (1996), dentre os inconvenientes apresentados por algumas das técnicas convencionais de tratamento físico/químico pode-se citar: emprego de grandes quantidades de coagulante gerando muito lodo o que vem acarretar problemas posteriores referentes ao seu tratamento e disposição final; alto custo de projeto e operação; baixa eficiência na redução da cor, principalmente para corantes azo sulfonados e alta sensibilidade à variação da água residuária. A oxidação com hipoclorito de sódio libera aminas aromáticas, que são cancerígenas, ou compostos tóxicos.

Ainda, segundo este autor, dentre os processos de tratamento biológico para remoção de cor de efluentes têxteis, pode-se citar:

- ☆ lodos ativados ou reatores de biofilme com rotação;
- ☆ reatores de leito fixo aeróbio-anaeróbio;
- ☆ reatores de leito fluidificado aeróbio-anaeróbio;
- ☆ reatores sequenciais aeróbio-anaeróbio contínuo ou batelada e
- ☆ reatores anaeróbio tipo batelada.

Várias pesquisas tem sido realizadas com culturas microbiológicas aeróbias, anaeróbias e facultativas, bem como com a utilização de fungos aeróbios e facultativos e algas, com sucesso na remoção de cor de alguns efluentes têxteis. A maioria das pesquisas enfatizam a importância de se analisar o tratamento biológico holisticamente, uma vez que ele é composto por uma comunidade de organismos vivos que atuam conjuntamente formando uma verdadeira cadeia alimentar com interações nutricionais facultativas e obrigatórias. Segundo BANAT et al. (1996), uma das rotas ainda a ser explorada é o uso de microrganismos termotolerantes ou termofílicos, pois muitos efluentes são produzidos a temperaturas relativamente altas (50 - 60°C), podendo reduzir o custo ao possibilitar tratamento imediato, sem a necessidade de diminuir a temperatura a níveis toleráveis aos microrganismos mesofílicos. Este autor esclarece ainda, que não existe um método específico para a remoção de cor de todos os efluentes têxteis, mas sim combinação de métodos biológicos, físico/químicos e de processos avançados de oxidação.

Vários autores citados no trabalho de TÜNAY et al. (1996) consideram o mecanismo de adsorção das moléculas corantes às estruturas microbianas (biofilmes, flocos, agregados, etc) como um dos principais fatores envolvidos na remoção de cor em processos de tratamento biológico, visto a baixa biodegradabilidade e solubilidade dos corantes. Entretanto, lodo com elevado tempo de retenção celular apresenta pouca capacidade de adsorção, favorecendo a dessorção, o que resulta na resolubilização das moléculas corantes. Assim, a operação cuidadosa dos sistemas biológicos é imprescindível para a adequada tratabilidade da água residuária (CHURCHLEY, 1994).

Segundo TÜNAY et al. (1996) a diminuição no nível de cor do efluente final não indica a toxicidade dos subprodutos resultantes dos processos de tratamento utilizados, sendo necessária a realização de testes de toxicidade antes do seu lançamento ao corpo de água receptor.

A Tabela 02 apresenta algumas eficiências de remoção de DBO, DQO, SST, óleos e graxas e cor, proporcionada por diferentes processos de tratamento.

Tabela 02 - Eficiências apresentadas por diferentes processos de tratamento de efluentes têxteis.

Tipos e Unidades de Tratamento	Eficiência Remoção (%)				
	DBO	DQO	SST	Óleos e graxas	Cor
TRATAMENTO PRIMÁRIO					
gradeamento	5		5 - 20		
equalização	0 - 20				
coagulação química	40 - 70	40 - 70	30 - 90	90 - 97	0 - 70
sedimentação primária	5 - 15		15 - 60		
flotação	30 - 50	20 - 40	50 - 60	90 - 98	
TRATAMENTO SECUNDÁRIO					
lodos ativados convencionais + clarificação	70 - 95	50 - 70	85 - 95	0 - 15	
aeração prolongada + clarificação	70 - 94	50 - 70	85 - 95		
lagoa aerada + clarificação	60 - 90	45 - 60	85 - 95	0 - 10	
lagoa aeróbia	50 - 80	35 - 60	50 - 80	0 - 10	
lodos ativados em dois estágios	90				
filtros biológicos em dois estágios	90				
filtros biológicos de alta taxa + lodos ativados	90				
TRATAMENTO TERCIÁRIO					
coagulação química	40 - 70	40 - 70	30 - 90	90 - 97	0 - 70
filtração em meio misto	25 - 40	25 - 40	80		
adsorção em carvão ativado	25 - 40	25 - 60	25 - 40		80 - 90
lagoa de polimento	50				
cloração	0 - 5	0 - 5		0 - 5	0 - 5
ozonização		30 - 40	50 - 70		70 - 80

Fonte : CETESB (1991)

HODSON (1995), diz que a eficiência do tratamento de efluentes líquidos deveria ser analisada de modo a englobar os resíduos gerados para que não esteja apenas transferindo o problema de um lugar para outro ou até gerando subprodutos ambientalmente mais problemáticos que os originais. Este autor faz as seguintes questões para reflexão: Qual a real validade de padrões de emissão de efluentes líquidos cada vez mais restritivos se para atingi-los, às vezes, é necessário poluir o ar e/ou o solo? O quão “limpo” é realmente um efluente líquido final?

Assim, diversas ações tem sido implementadas com o objetivo de reduzir o impacto negativo do tratamento dos efluentes (LONGO 1987; FACCIOLI 1984; BANAT et al. 1996; GULYAS et al. 1995 e GULYAS 1997), tais como:

- ☆ redução do volume de efluentes líquidos com o uso racionalizado da água;
- ☆ modificação dos processos visando economia na utilização de produtos químicos de difícil remoção ou muito danosos ao meio ambiente, recuperação e reutilização de produtos químicos;
- ☆ empenho para atingir o máximo de eficiência técnica na operação, controle e manutenção dos sistemas de tratamento que devem ser implantados;
- ☆ emprego de processos contínuos nas várias fases de produção e acabamento;
- ☆ redução ao mínimo de águas de resfriamento e recuperação destas águas para serem reutilizadas e
- ☆ separação das águas do processo de lavagem, menos concentradas e reaproveitáveis.

Neste contexto, é importante relatar que uma indústria têxtil de tingimento na Alemanha, conseguiu reduzir o volume de água consumido pelos processos produtivos, em 29% desde o ano de 1976 até 1992. Para tanto, otimizou as unidades de lavagem, utilizou tingimentos com baixa relação de banho e implementou a aplicação de procedimentos de tingimento mais eficientes. A Tabela 03 mostra esta redução.

Tabela 03 - Redução do uso de água em uma indústria têxtil Alemã

Ano	L/kg
1976	200
1980	160
1984	147
1988	120
1992	142

Fonte: CEPIS (1995).

2.2.6. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES REFERENTES AO PROCESSO BIOLÓGICO AERÓBIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES: ASPECTOS BIOLÓGICOS

Como no presente trabalho foi realizado teste para avaliar a biodegradabilidade do efluente têxtil, por meio de ensaio aeróbio simulando sistema de lodos ativados sem recirculação de lodo, e como a indústria estudada emprega o processo de lodos ativados como tratamento biológico de seu efluente, torna-se pertinente a explicitação de alguns fundamentos biológicos envolvidos em tal processo. Não será descrita a cinética do tratamento biológico de lodos ativados pois a mesma não será utilizada no escopo do trabalho.

2.2.6.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS: FUNDAMENTOS BIOLÓGICOS

Um sistema de lodos ativados típico é composto basicamente de três unidades: reator (tanque de aeração), decantador secundário (ou tanque de sedimentação) e sistema de recirculação de lodo. Sua operação é feita de maneira contínua mas há também o processo em batelada (COLETTI, 1997).

De acordo com vários autores, tais como BRANCO (1986) e CETESB (1989), o despejo orgânico é introduzido no reator, onde está presente uma cultura heterogênea de microrganismos mantida em suspensão e composta geralmente por bactérias, protozoários, rotíferos e fungos. Entretanto, são as bactérias aeróbias heterótrofas que detêm a maior responsabilidade de assimilação do material orgânico.

Para que ocorra a degradação do material orgânico presente nos efluentes, é necessário primeiramente que as bactérias se adaptem ao resíduo (fase de adaptação), por meio da elaboração do arsenal enzimático necessário ao consumo dos substratos. Logo após, as bactérias começam a se multiplicar (fase de aceleração) e entram na fase de crescimento dito logarítmico, na qual a taxa de crescimento é limitada apenas pela capacidade de metabolizar o substrato. Nesta fase, as bactérias por meio de reações metabólicas realizadas por suas enzimas oxidam a matéria orgânica solúvel e coloidal, na presença de oxigênio molecular, em compostos com baixo conteúdo

energético, tais como NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2O e CO_2 , para obtenção de energia e síntese de material celular.

Quando da escassez da matéria orgânica no meio, a princípio as bactérias obtêm energia pela oxidação das reservas protoplasmáticas armazenadas em seu interior, não ocorrendo crescimento dos microrganismos (fase estacionária), e depois pela oxidação do próprio material celular, fenômeno denominado de respiração endógena (fase de declínio). Na fase de declínio, há a morte e lise celular, ocorrendo a liberação de nutrientes para o meio os quais são utilizados pelas bactérias remanescentes, além de ocorrer a formação de produtos finais, sendo a energia residual utilizada para a manutenção celular. Nesta fase, portanto, há diminuição da biomassa e ocorre a floculação bacteriana, característica importante do processo, uma vez que a massa bacteriana formada pode ser separada do efluente e recirculada ao sistema. Na maioria dos sistemas de tratamento as três etapas do processo (oxidação, síntese e respiração endógena) ocorrem simultaneamente. A Figura 06 apresenta um esquema do mecanismo da degradação aeróbia da matéria orgânica.

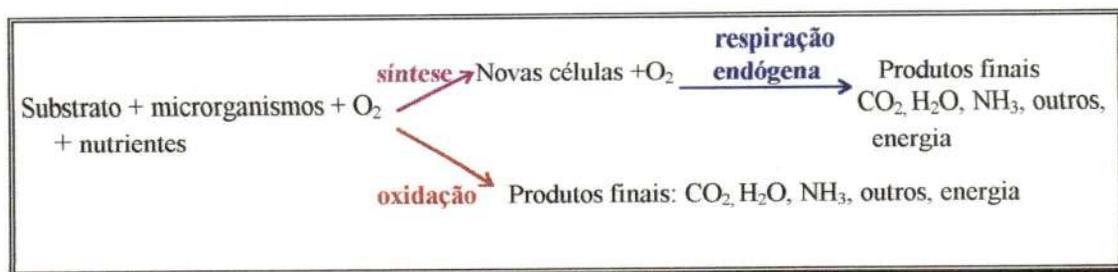


Figura 06 - Esquema do mecanismo da degradação aeróbia

Fonte: SANTOS (1984), adaptado

Para a metabolização de um certo substrato é necessária a participação de várias enzimas. Assim sendo, muitas bactérias sintetizam vários tipos de enzimas e com isso são capazes de degradar tipos diferentes de substratos. Para que as enzimas possam realizar as reações bioquímicas, é necessária a existência de fontes de energia e carbono além de elementos inorgânicos tais como, fósforo, nitrogênio, potássio, cálcio, além de outros micronutrientes minerais (SANTOS, 1984).

A suspensão de microrganismos e de outros sólidos presentes no tanque de aeração é chamada de "liquor misto" ou simplesmente liquor. Para que os microrganismos se desenvolvam e removam a matéria orgânica é necessário que se promovam condições ambientais adequadas. Dentre muitas, se destacam a manutenção de condição aeróbia e a manutenção do liquor em regime de mistura completa, o que é realizado simultaneamente por sistema de aeração composto por difusores ou aeradores mecânicos. Também é necessário que os microrganismos floculem formando os flocos biológicos, ou lodos ativados, indispensáveis para separação efetiva do efluente após saírem do tanque de aeração. Esta separação é realizada geralmente no decantador, mas também pode ser feita em um flotador. Estas unidades além de clarificarem o efluente também realizam o adensamento do lodo (SANTOS, 1984).

No sistema com recirculação de lodo, parcela do lodo retorna ao tanque de aeração com o objetivo de inocular o resíduo e com isso manter a concentração de microrganismos adequada à remoção da matéria orgânica e outra parcela é descartada. A parcela descartada corresponde ao novo crescimento de tecido celular (VON SPERLING, 1997; SANTOS, 1984)

Em sistemas de lodos ativados apenas a microfauna é encontrada, devido à turbulência provocada pela aeração. Como não há penetração de luz devido à turbidez, não há o desenvolvimento de algas. A microfauna é bastante diversificada, sendo composta por diferentes grupos de organismos, em que cada grupo possui várias espécies. Estas espécies se inter-relacionam de diversas formas, incluindo as interações comensalistas, mutualistas e antagonistas (relações de competição e predador-presa) (BRANCO, 1986; MADONI 1994).

Como cada microrganismo apresenta curva própria de crescimento em relação ao tempo, ocorre sucessão ecológica, a qual é resultado da sequência de alterações químicas e físicas ocorridas durante estabilização da matéria orgânica e depende da disponibilidade e tipo de substrato, de fatores ambientais tais como pH, temperatura, disponibilidade de nutrientes e oxigênio dissolvido. (LARANJEIRA, 1989). Há também outros fatores intervenientes como a presença de carga de choque, devida à descarga tóxica, subcarga ou sobrecarga e considerável descarte de lodo

(MADONI,1994). Assim, o reconhecimento de grupos dominantes, em um dado instante, permite avaliar a eficiência do tratamento ou o grau de estabilização atingido (BRANCO, 1986).

A bactérias mais comuns presentes nos sistemas de lodos ativados são as do gênero *Pseudomonas*, *Zooglea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Mycobacterium*, e as duas espécies nitrificantes *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Além destas podem também estar presentes bactérias filamentosas como *Sphaerotilus*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Lecicothrix* e *Geotrichum*. Enquanto as bactérias degradam o despejo orgânico, outros microrganismos também são importantes para o sistema de lodos ativados, como os protozoários e rotíferos.

As bactérias, fungos, e alguns protozoários como os flagelados são organismos holofíticos, isto é, nutrem-se de alimento em solução ou solubilizado externamente por ação enzimática. Desta maneira, enquanto houver predominância de alimentos solúveis, serão majoritariamente observados. Em seguida surgem os primeiros protozoários holozóicos, isto é, que se alimentam de partículas. Os protozoários ciliados livre natantes consomem as bactérias dispersas que não floculam, reduzindo a população de bactérias e por conseguinte a sua fonte de alimento. Assim, há diminuição na população destes organismos, acompanhada pelo aparecimento dos ciliados rastejantes e pedunculares sésseis que despreendem quantidades menores de energia na captura do alimento. Como estes organismos aparecem quando os flocos estão bem formados, são indicadores universais de boas condições de funcionamento do sistema. Os rotíferos somente estão presentes no estágio final de oxidação da matéria orgânica, consumindo pequenas partículas de flocos biológicos que não sedimentam, bactérias mortas e outros organismos (CETESB, 1989; MADONI 1994; POVINELLI & PETRUCCELLI 1993).

2.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES POR PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

Os processos avançados de oxidação (AOP) são baseados na geração de radicais hidroxil intermediários, os quais podem ser gerados na água por meio de diferentes combinações de oxidantes, como ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. O fundamental deste sistema é o elevado potencial oxidante dos radicais hidroxil intermediários os quais só perdem para o elemento Flúor (BULL & ZEFF 1991; BELTRÁN et al. 1997). A Tabela 04 apresenta os potenciais de oxidação dos radicais hidroxil.

↖ Tabela 04 - Potenciais de oxidação de espécies radicais comparado aos oxidantes moleculares comuns

Oxidante	Potencial de oxidação (volts)
F ₂	3,06
OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO ₂	1,70
HOCl	1,49
Cl ₂	1,39

Fonte: BULL & ZEFF (1991).

Devido ao elevado custo energético envolvido na produção do ozônio e ou radiação ultravioleta, é aconselhável a combinação do tratamento por oxidação química com o tratamento biológico. Neste contexto o ozônio é utilizado como pré-tratamento, para melhorar a biodegradabilidade dos compostos refratários para o posterior tratamento biológico. Isto é possível pois o ozônio ao reagir com as duplas ligações de compostos orgânicos conduz à formação de compostos com baixo peso molecular (tais como ácidos acético e oxálico), os quais são mais difíceis de reagir com o ozônio mas são facilmente biodegradáveis (KARRER et al. 1997).

2.3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O EMPREGO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Como dito anteriormente, o ozônio é o terceiro oxidante mais poderoso. É um gás que ferve a -112°C à pressão atmosférica, é parcialmente solúvel na água e facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05 mg/L).

Van Mauren, em 1785, nas proximidades de uma descarga elétrica, detectou pela primeira vez o odor pungente do ozônio. Em 1840, verificou-se que este odor era resultante da presença de um composto não estabilizado, cuja estrutura foi confirmada em 1872 como um triângulo triatômico alotrópico, formando ângulo de ligação de $116^{\circ} 49'$ entre os três átomos de oxigênio, de acordo com os estudos de microondas (RICE & BROWNING, 1981).

De acordo com ⁴Bernard (1988) apud MATTEO (1992) o ozônio começou a ser utilizado na Europa em 1906 como desinfetante de águas de abastecimento. A partir de então o conhecimento teórico de seus efeitos em níveis moleculares e o progresso tecnológico para a produção deste gás tiveram considerável desenvolvimento, particularmente na França, Alemanha Ocidental e Suíça.

No Brasil, o emprego do ozônio teve início em 1983 em estações de tratamento de água de abastecimento como alternativas aos métodos convencionais de pré-cloração e pré-aeração. O uso industrial começou a ser estudado a partir de 1985, por meio da associação de duas indústrias nacionais, adquirindo-se experiência considerável em procedimentos laboratoriais, estações piloto em campo e no mercado dos ozonizadores industriais. Algumas indústrias tais como a Pirelli, localizada em Campinas e Sumaré (SP), e a Cutrale, em Araraquara (SP), estão empregando a pré-ozonização em suas estações de tratamento (MATTEO, 1992).

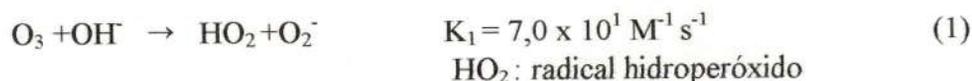
⁴BERNARD, J. (1988). Opening Adress. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL OZONE SYMPOSIUM, September, Rio de Janeiro, Brazil. apud MATTEO, M.L. (1992). *Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação utilizando o cloreto fêrrico como coagulante*. Campinas. vol.I, 249p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Campinas.

2.3.1.1. MECANISMOS DE DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO NA ÁGUA

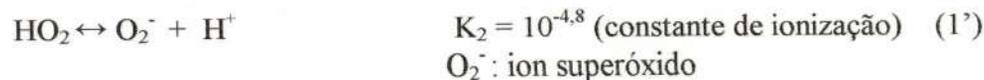
A estabilidade do ozônio dissolvido (ou seu tempo de meia-vida) é amplamente afetado pelo pH, radiação ultravioleta, concentração do ozônio, e concentração de radicais seqüestrantes (LANGLAIS et al, 1991).

Na literatura há dois mecanismos propostos para a decomposição do ozônio em soluções aquosas. O mecanismo desenvolvido por HOIGNÉ, STAEHELIN & BADER descrito em LANLGAIS (1991); RICE (1980), GULYAS et al. 1995 e GULYAS 1997; e o desenvolvido por GORDON, TOMIYASU & FUKUTOMI descrito em LANGLAIS et al. (1991).

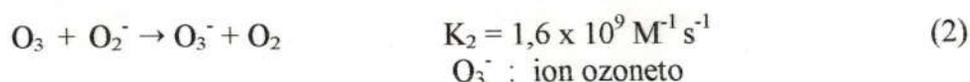
Ambos os mecanismos concordam que a decomposição do ozônio ocorre por processos de reações em cadeia incluindo a participação de ampla variedade de compostos capazes de iniciar, promover, ou inibir a reação (iniciadores, promotores e inibidores, respectivamente). A seguir, serão ilustradas as reações envolvidas na decomposição do ozônio, segundo o mecanismo proposto por HOIGNÉ, STAEHELIN & BADER. Estas reações incluem as etapas de iniciação (1), propagação (2 a 6) e quebra das reações em cadeia (7 e 8).



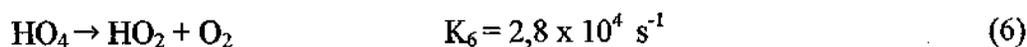
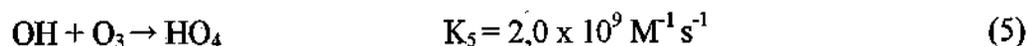
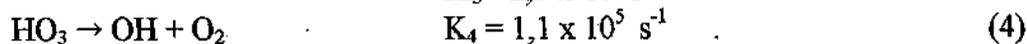
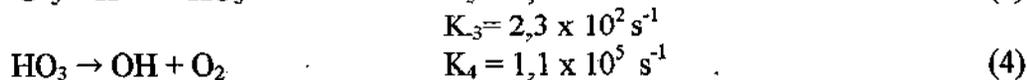
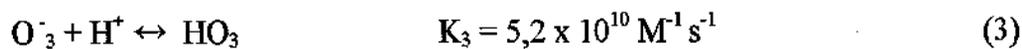
O íon superóxido O_2^- e o radical hidroperoxil HO_2 estão em equilíbrio ($\text{pK}_a = 4,8$), tal que:



Durante a propagação, o íon superóxido (O_2^-) transfere imediatamente um elétron ao O_3 , formando o ânion ozoneto e oxigênio molecular,



O ânion ozoneto (O_3^-) é protonado e em seguida decompõem-se a radical hidroxil (OH) o qual poderá reagir com qualquer soluto, ou com outra molécula de ozônio, como mostrado a seguir:



As reações descritas na decomposição do ozônio, ilustram dois fatores importantes. O primeiro é o fato da etapa iniciante (1) apresentar a velocidade determinante para as demais etapas. O segundo, constitui na regeneração do íon superóxido (O_2^-), ou na sua forma protonada HO_2 , a partir do radical hidroxil (OH), conforme ilustrado nas reações (5) e (6), pois este processo consome 1 mol de ozônio. Como resultado, todas as espécies capazes de consumir o radical OH sem regenerar o íon superóxido, produzirá efeito estabilizador da molécula de ozônio na água (LANGLAIS, et al. 1991).

INICIADORES, PROMOTORES E INIBIDORES

A Figura 07 demonstra os agentes iniciadores, promotores e inibidores envolvidos na decomposição do ozônio.

INICIADOR	PROMOTOR	INIBIDOR
OH^-	$\text{R}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O}^- \end{array}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$	Aril-R	Alkil-R
Fe^{+2}		$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{-2}$
Formate húmico	Formate húmico	húmico
COT	O_3	COT

Figura 07 - Agentes iniciadores, promotores e inibidores na decomposição do ozônio pela reação em cadeia.

Fonte: LANGLAIS et al. (1991).

INICIADORES: os iniciadores da reação indireta tipo radical livre são compostos inorgânicos (por exemplo, íons hidroxila (OH^-), íons hidroperóxidos (HO_2^-) e alguns cátions, bem como os orgânicos (por exemplo, ácido glioxílico, ácido fórmico e substâncias húmicas) capazes de induzir a formação do íon superóxido (O_2^-) a partir de uma molécula de ozônio. A radiação ultravioleta no comprimento de onda de 253,7 nm também é capaz de iniciar o processo. A ativação do ozônio pela radiação ultravioleta juntamente com a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$, é a base do processo avançado de oxidação, uma vez que esta radiação ao entrar em contato com a água, possibilita a combinação de radicais hidroxil com a formação de peróxido de hidrogênio. Este pode ser ou fotolizado ou decomposto pelo ozônio, resultando em ambos os casos na formação de radicais hidroxil (OH^-), os quais podem iniciar novamente a decomposição do ozônio.

PROMOTORES: são moléculas orgânicas (por exemplo, grupos aril, ácido fórmico, ácido glioxílico, álcoois primários e ácidos húmicos) e inorgânicas (por exemplo espécies fosfato) capazes de regenerar o ânion superóxido (O_2^-) a partir do radical hidroxil (OH).

INIBIDORES: são compostos capazes de consumir radicais hidroxil (OH) sem regenerar o ânion superóxido, diminuindo a velocidade de decomposição do ozônio na água. Deste modo, dois resultados diferentes podem ocorrer: mais ozônio estará disponível para as reações diretas as quais são seletivas, e menos oxidações induzidas pelo radical OH ocorrerá. Dentre os inibidores, incluem-se os íons carbonato e bicarbonato, grupos alcalis, álcoois terciários e substâncias húmicas.

2.3.1.2. AÇÃO DO OZÔNIO COM COMPOSTOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS

2.3.1.2.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS

O ozônio é capaz de oxidar compostos orgânicos até a sua completa mineralização ou quebrá-los em compostos mais oxidados. Este gás é mais reativo a aminas, sulfidos, sulfoxidos, fosfitos e fosfinas, bem como duplas e triplas ligações carbono-carbono, simples e duplas ligações carbono-nitrogênio e ligações carbono-metal (LANGLAIS et al. 1991).

De acordo com RICE (1981), LANGLAIS et al. (1991), LIN & LIN (1993), GULYAS et al. 1995 e GULYAS 1997, as reações de oxidação iniciadas pelo ozônio na água são muito complexas, sendo que somente parte do ozônio reage diretamente com os solutos dissolvidos, enquanto outra parte pode decompor-se antes da reação, conforme explicado no item 2.3.1.1

Assim, a ação do ozônio sobre os vários compostos orgânicos (M^+) presentes em solução aquosa pode proceder-se de duas maneiras: reações diretas do ozônio com os compostos orgânicos e reações indiretas com oxidantes altamente reativos, tais como os radicais hidroxil (OH) formados pela decomposição do ozônio na água. Estes radicais e seus produtos de reação podem acelerar a decomposição do ozônio, e dar continuidade as reações indiretas, e também podem consumir ozônio concorrendo

com a reação direta deste oxidante com os compostos dissolvidos. A Figura 08 ilustra o mecanismo de ação do ozônio e uma explicação mais detalhada é feita a seguir.

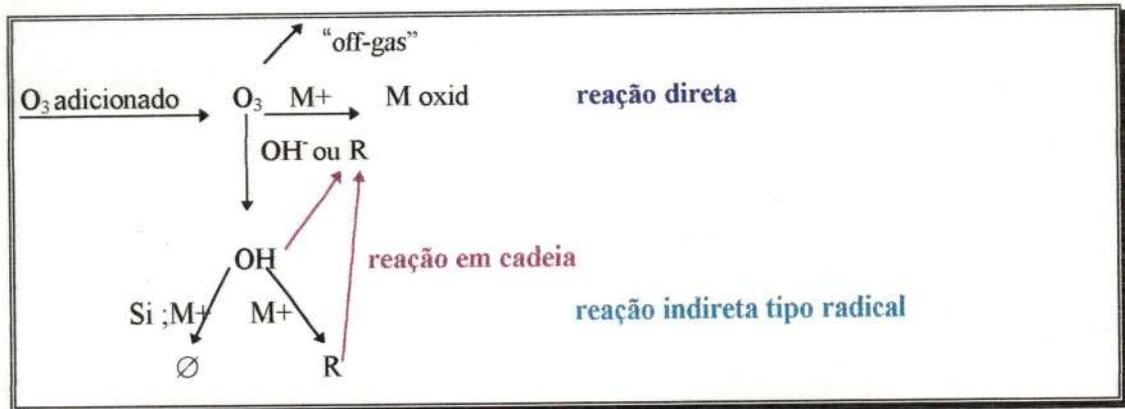


Figura 08 - Esquema de reações do ozônio adicionado em uma solução: M^+ - soluto; M oxid - soluto oxidado; Si - radicais livres sequestradores de ozônio (inibidores); \emptyset - produtos que não catalisam a decomposição do ozônio; R - radicais livres que catalisam a decomposição do ozônio (promotores e/ou iniciadores);

Fonte: HOIGNÉ & BADER (1983), adaptado

As reações de oxidação do ozônio com compostos orgânicos podem ser controladas pelo mecanismo de transferência de massa ou pela velocidade de reação. As oxidações controladas pela transferência de massa ocorrem quando a oxidação é tão rápida que a velocidade é limitada somente pela velocidade de adição do ozônio na solução. Este mecanismo pode ser observado na maioria dos tratamentos de efluentes industriais, nos quais são aplicadas baixas dosagens de ozônio e curtos tempos de contato. Os compostos orgânicos mais refratários são oxidados somente até a concentração residual de ozônio ter diminuída. Este ponto torna-se crítico na eficiência do tratamento. O segundo mecanismo ocorre quando as oxidações com ozônio procedem tão vagarosamente, independente da concentração deste gás, que o seu excesso acima da quantidade mínima requerida para criar e manter residual mensurável não apresenta influência nas velocidades de tais reações (RICE, 1980).

REAÇÕES DIRETAS

As reações diretas podem ser observadas em soluções com baixo pH ou na presença de radicais seqüestrantes, tal como os íons bicarbonato, que extinguem a reação em cadeia estabilizando, desta forma, o ozônio que irá reagir diretamente com os compostos orgânicos. Estas reações são altamente seletivas e limitadas a compostos aromáticos insaturados e alifáticos bem como a grupos funcionais específicos (RICE, 1980)

Segundo vários autores citados em MATTEO (1992), a maioria das reações diretas do ozônio com compostos orgânicos são baseadas no rompimento da dupla ligação do carbono-carbono, comportando-se como dipolo, como agente eletrofílico a compostos aromáticos e, como agente nucleofílico na dupla ligação C=N.

O ozônio como agente eletrofílico tem sua ação localizada nos sítios de alta densidade eletrônica. Os exemplos mais representativos deste mecanismo são observados com os grupos aromáticos, cujas ações ocorrem por anel de hidroxilação. Um bom exemplo pode ser obtido com anilina e fenol, nos quais os grupos doadores de elétrons localizados no ciclo aromático destas moléculas causam significativa reatividade ao ozônio com orientação da hidroxilação orto à posição para. Esta hidroxilação é seguida pela abertura do ciclo aromático resultando na formação de aldeídos, acetonas e ácidos (LANGLAIS et al. 1991)

Ainda segundo este mesmo autor, a ação do ozônio como agente nucleofílico aos compostos orgânicos ocorre essencialmente nos sítios com déficit eletrônico.

Substâncias tais como halogênio, nitro, ácido sulfônico, grupos carbonil e carboxil que retiram elétrons de anéis aromáticos dos hidrocarbonetos orgânicos, desativam o anel para o ozônio. Isto dificulta o ataque deste gás aos compostos orgânicos e conseqüentemente diminui a velocidade de reação. Entretanto, substâncias que liberam elétrons tais como os grupos álcalis, metoxil e hidroxil ativam o anel para a oxidação com ozônio contribuindo para acelerar a velocidade de reação (RICE, 1980).

REAÇÕES INDIRETAS

As reações indiretas são mediadas pelos radicais hidroxil (OH), podendo ser observadas em soluções com altos valores de pH. Isto porque sob esta condição há muitos íons hidroxila (OH⁻) presentes em solução, os quais iniciam a decomposição do ozônio em radicais livres hidroxil (OH) que irão, por sua vez, reagir com muitos compostos orgânicos presentes na água. Desta reação há a formação de outros compostos mais estáveis. Enquanto a reação direta é altamente seletiva e relativamente lenta, a reação indireta mediada pelos radicais hidroxil podem reagir facilmente e rapidamente com os vários constituintes orgânicos encontrados na água, uma vez que estes radicais são conhecidos por serem mais reativos e menos seletivos em suas reações quando comparado com o ozônio molecular (RICE, 1980 e LANGLAIS et al. 1991).

Este tipo de reação pode ainda ser beneficiada pelo fato da decomposição do ozônio pelos íons hidroxila (OH⁻) superar a velocidade de ataque direto do ozônio ao soluto a ser oxidado. Este processo é adicionalmente acelerado pela reação em cadeia em direção à formação de mais radicais hidroxil (RICE, 1980), conforme ilustrado na Figura 08.

De acordo com LANGLAIS et al. (1991), devido também à reação em cadeia, o tempo de vida do ozônio na água está na dependência da presença de solutos. Estes por si mesmos ou por meio da formação de radicais intermediários, podem catalisar e conseqüentemente acelerar a decomposição do ozônio, ou sequestrar os radicais livres hidroxil, extinguindo a reação em cadeia e desta forma estabilizar o ozônio e torná-lo disponível para a reação direta.

Outro fator importante é a presença de peróxido de hidrogênio e sua relação com o pH conforme será explicado no item 2.3.2.

No entanto, em efluente residuário, devido à sua complexidade, vários mecanismos nas reações em cadeia podem estar ocorrendo simultaneamente, com numerosos radicais intermediários inibidores, iniciadores e promotores sendo produzidos e consumidos rapidamente, dificultando a percepção de cada mecanismo.

(BULL & ZEFF, 1991; LANGLAIS et al. 1991; BELTRÁN et al 1997; LIAKOU et al (1997).

Alguns dos compostos orgânicos refratários passíveis de serem oxidados pelo ozônio bem como os produtos da oxidação dos mesmos são descritos no trabalho desenvolvido por RICE (1980).

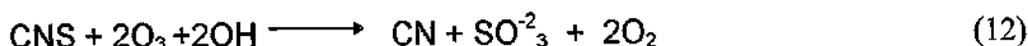
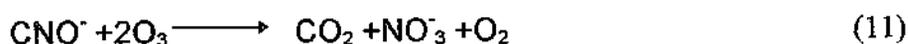
2.3.1.2.2. COMPOSTOS INORGÂNICOS

Segundo ⁵NEBEL (1981) apud MATTEO (1992), a química inorgânica do ozônio envolve praticamente todos os membros da Tabela periódica, o que não é surpresa, uma vez que o potencial de oxidação deste gás é de +2,09 V. De acordo com o referido autor, o ozônio pode reagir com íons metálicos, tais como cálcio e sódio, para formar ozonetos e óxidos. Todos os membros da série dos haletos, com exceção do flúor, reagem com o ozônio.

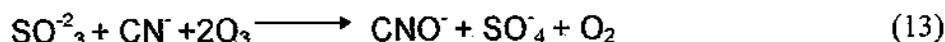
Os íons metálicos alcalinos não são reativos ao ozônio pois eles possuem somente um estado de oxidação. Estes metais podem formar ozonetos iônicos cristalinos que contém o íon O_3^- . Já os metais classificados quimicamente como de transição são oxidados pelo ozônio em seus mais elevados estados de oxidação, os quais são geralmente menos solúveis em água. Este princípio pode ser aplicado para remoção de íons metálicos tais como ferro (Fe^{+2}) e manganês (Mg^{+2}), cujas formas solúveis são oxidadas a Fe^{+3} e Mg^{+4} , as quais hidrolizam a $Fe(OH)_3$ e MnO_2 e são removidas por precipitação, bem como níquel, mercúrio, e chumbo por meio da oxidação seguida de filtração.

⁵NEBEL, C. (1981). Ozone. In: KIRK, R.E. & OTHMER, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley, New York. 3rd edition, v.16, p.683-713. apud MATTEO, M.L. (1992). *Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação utilizando o cloreto férrico como coagulante*. Campinas. vol.I, 249p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Campinas.

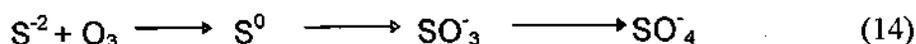
Com relação à oxidação de nitrogênio pelo ozônio, podem ser citados os ânions nitrogenosos, como por exemplo, nitritos, cianetos, cianatos, tiocianatos e outros. Os íons cianetos são decompostos pela oxidação do cianeto em cianato, o qual quebra-se em nitrogênio e dióxido de carbono.



A oxidação do sulfeto e cianetos pelo ozônio produzem:



O íon sulfeto é facilmente oxidado a enxofre, sulfeto e finalmente a sulfato:



Segundo LANGLAIS et al (1991), a velocidade de reação diminui com o grau de protonização do ânion, conforme demonstram as seguintes constantes de velocidade:

$$\text{S}^{2-} \quad K_{\text{O}_3} = (3 \pm 1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (15)$$

$$\text{HS}^- \quad K_{\text{O}_3} = (1,1 \pm 0,4) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (16)$$

$$\text{H}_2\text{S} \quad K_{\text{O}_3} = (3 \pm 2) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (17)$$

$$\text{SO}_3^{2-} \quad K_{\text{O}_3} = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (18)$$

$$\text{HSO}_3^- \quad K_{\text{O}_3} = 3,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (19)$$

$$\text{H}_2\text{SO}_3 \quad K_{\text{O}_3} = (2 \pm 2) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (20)$$

O ozônio remove a cor de efluentes industriais, pela quebra das ligações dos compostos orgânicos policíclicos que alternam simples e duplas ligações, abrindo assim a molécula para clarificar a água.

Este gás também é capaz de remover o odor de águas residuárias. O odor está relacionado, principalmente, com a presença de compostos orgânicos e inorgânicos contendo enxofre e nitrogênio.

Os sólidos suspensos também podem ser removidos pelo ozônio, por meio da neutralização de cargas, substituindo desta maneira os coagulantes e polímeros utilizados para tal função. Utilizando gás ao invés de coagulantes sólidos ocorrerá a diminuição da produção de lodo e sua posterior disposição, bem como a redução com agentes químicos.

2.3.2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O EMPREGO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte, aplicado na eliminação de compostos reduzidos de enxofre, odores e cloro, bem como no tratamento primário de compostos inorgânicos relativamente fáceis de serem oxidados. Entretanto para o tratamento de poluentes orgânicos refratários e compostos como cianeto, este oxidante requer um ativador cuja reação catalítica com o peróxido produza radicais hidroxil. Os mais utilizados são os sais de ferro em pH ácido (reagente Fenton). No entanto a velocidade de reação é baixa não sendo compatível à geração adequada de radicais para a oxidação dos vários poluentes presentes nas águas residuárias. Em adição, este processo envolve o emprego de 4 a 5 produtos químicos diferentes gerando considerável quantidade de lodo com ferro que deve ser disposto adequadamente (BULL & ZEFF, 1991; EUL et al. 1991; CHURCHLEY, 1994).

Para se obter o fluxo desejável de radicais hidroxil, o peróxido de hidrogênio vem sendo utilizado nos processos avançados de oxidação em combinação com ozônio e radiação ultravioleta (UV). Dentre estas combinações pode-se citar:

- ☆ H₂O₂/UV;
- ☆ H₂O₂/O₃ e
- ☆ H₂O₂/O₃/UV

A química destas combinações é complexa, envolvendo reações em cadeia com a formação de radicais intermediários, como pode ser observado na Tabela 05, sendo que a importância e os componentes de cada etapa do ciclo de reações depende dos compostos orgânicos a serem oxidados. Por exemplo, certos compostos orgânicos podem produzir superóxido o qual propaga a reação do ozônio para a frente e com isso favorece a reação indireta, enquanto outros podem produzir compostos inibidores, favorecendo a reação direta do ozônio (BULL & ZEFF, 1991).

Tabela 05 - Geração de radicais hidroxil nos processos de oxidação química de águas residuárias em temperatura ambiente

Processo	Radicais hidróxi gerados
Ozonização	OH, O ₂ ⁻ , HO ₂ , O ₃ , HO ₃
peróxido de hidrogênio/ozônio	OH, O ₂ ⁻ , HO ₂ , O ₃ ⁻ , HO ₃
Ozônio/UV	OH
Peróxido de hidrogênio/UV	OH, HO ₂
Oxidação fotocatalítica	OH, O ₂ ⁻

Fonte: GULYAS (1997)

Segundo LANGLAIS et al (1991), o peróxido de hidrogênio reage muito lentamente com ozônio. Entretanto por ser um ácido fraco, ao entrar em contato com a água dissocia-se rapidamente originando o íon hidroperóxido (HO₂⁻).



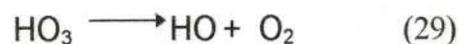
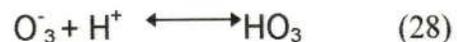
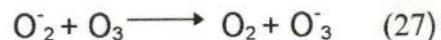
O íon hidroperóxido por sua vez é altamente reativo ao ozônio, conforme citado no item 2.3.1.1., e portanto capaz de iniciar o processo de cadeia cíclica de decomposição do ozônio resultando na formação mais efetiva de radicais hidroxil

(OH), e desta maneira dar continuidade à reação indireta do ozônio, conforme ilustrado na Figura 08.

A iniciação da decomposição do ozônio pelo íon hidroperóxido (HO_2^-) é muito mais rápida que a iniciada pelo íons hidroxila (OH), uma vez que a constante de velocidade de decomposição do ozônio na presença do íon hidroperóxido é igual a $k = 5,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ enquanto na presença de íons hidroxil (OH) é igual a $k = 7,0 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Como resultado, a velocidade de decomposição do ozônio pelo peróxido de hidrogênio aumenta com o aumento do pH (BULL & ZEFF, 1991; LANGLAIS et al, 1991).

Assim, pequenas concentrações de HO_2^- são efetivas na iniciação da decomposição do ozônio, o que vem favorecer a utilização do tratamento combinado de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, sendo mais econômico quando comparado com a utilização de ozônio somente, pois diminui a dosagem deste oxidante e apresenta alta eficiência, uma vez que os radicais hidroxil são oxidantes fortes e não seletivos (GULYAS, 1995).

A seguir será descrita as reações envolvidas na combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, segundo (BULL & ZEFF, 1991).



Como a decomposição do ozônio está na dependência da existência de íons hidroxila (OH^-), a velocidade de decomposição deste gás aumenta com o aumento do pH. Entretanto sob condições de valores muito elevados de pH, pode ocorrer inibição da destruição de alguns compostos orgânicos poluentes, principalmente os que não são reativos à ação direta do ozônio. Isto devido à rápida formação de radicais HO_2 e OH a partir da reação do ozônio com HO_2^- . Quando formados rapidamente, estes radicais podem reagir resultando em O_2 e água, superando a velocidade de decomposição do ozônio e com isso favorecer as reações diretas deste gás.

2.4. APLICAÇÕES DOS PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO/OZÔNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

2.4.1. ALGUMAS APLICAÇÕES DO OZÔNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Ozônio é um oxidante extremamente forte e conseqüentemente apresenta ampla aplicação nos processos químicos de tratamento de efluentes industriais contendo ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (ROTH, 1991); SENS et al. (1997); BEZSEDTIS (1980). O Quadro 02 demonstra as várias aplicações do ozônio.

Quadro 02 - Aplicações do ozônio no tratamento de águas residuárias

- Desinfecção e controle de algas
- Oxidação de compostos inorgânicos (ferro, manganês, etc)
- Remoção de cor
- Oxidação de compostos orgânicos específicos tais como pesticidas, detergentes e fenóis
- Remoção de cianetos
- Remoção de Sólidos Suspensos
- Melhora na biodegradabilidade de orgânicos dissolvidos
- Preparação de carvão ativado granular para a remoção biológica da amônia e orgânicos dissolvidos

Fonte: RICE & BROWNING (1981) e LANLGLAIS et al. (1991)

De acordo com o trabalho desenvolvido por SENS et al. (1997), é relativamente seguro trabalhar com o ozônio, pois como o seu tempo de vida é muito curto este gás é utilizado imediatamente após a sua geração. Caso ocorra vazamentos a partir do equipamento gerador, eles serão pequenos pois o ozônio é gerado sob baixas pressões (1 a 2 atm) e de fácil interrupção, bastando desligar o gerador. A aspiração deste gás é extremamente perigosa pela alta toxicidade ao ser humano, contudo o odor provocado pelo ozônio é imediatamente percebido, e pequena exposição a este gás (1 mg O₃/L por 30 segundos) provocará apenas irritações moderadas. Segundo vários autores citados em MATTEO (1992), a exposição do ser humano à dosagem de 1,5 a 2 mg/L, durante duas horas, produz secura na boca e garganta, dores no peito, perda da habilidade mental, dificuldade de coordenação e articulação, tosse e perda de 13% da capacidade vital.

LIN & LIN (1993) e SENS et al. (1997) dizem que o ozônio também é ambientalmente benéfico ao tratamento de águas residuárias, pelas seguintes razões:

☆ o tempo de permanência na água residuária é muito curto, assim o excesso deste gás decompõem-se rapidamente não comprometendo o corpo de água receptor;

☆ ao reagir com os compostos orgânicos presentes em águas residuárias dificilmente forma subprodutos tóxicos, ao contrário, contribui para o aumento da biodegradabilidade dos mesmos e

☆ diminui a produção de lodo quando aplicado juntamente com o tratamento físico-químico, pois contribui para a diminuição na dosagem de coagulantes químicos e de polímeros.

Além disso, observa-se ampla versatilidade na aplicação dos processos avançados de oxidação utilizando O_3 e H_2O_2/O_3 em uma estação de tratamento de efluentes, pois ele pode ser efetuado em diferentes pontos da estação, dependendo do propósito principal da sua aplicação, como pode ser observado pela Figura 09.

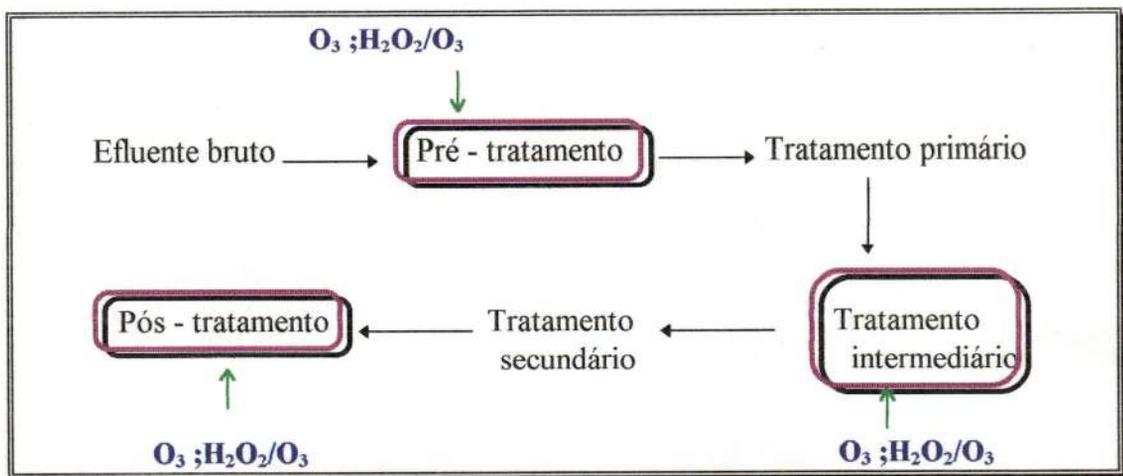


Figura 09 - Esquema da aplicação de O_3 e H_2O_2/O_3 nas diferentes etapas do tratamento de efluentes.

Fonte: REVISTA SANEAMENTO AMBIENTAL (1991), adaptado

Nos tempos atuais, tem-se observado usos múltiplos do ozônio para a mesma água residuária a ser tratada. Por exemplo, se o ozônio é aplicado para a remoção de cor próximo às etapas finais de tratamento, significativa desinfecção também pode ser obtida. O gás na saída do aparelho de ozonização contém de 5 a 10% do ozônio enviado para as câmaras de contato primárias, sendo passíveis de reutilização, retornando para os processos iniciais de tratamento. Isto é feito para oxidar ferro e manganês, auxiliar nos processos de floculação de sólidos suspensos, melhorar a eficiência na remoção de cor, na oxidação de compostos orgânicos, ou simplesmente para destruir o excesso de ozônio (RICE & BROWNING, 1981).

Este gás pode ser utilizado, ainda, como pré-tratamento para remoção de compostos refratários, ou oxidá-los parcialmente aumentando a sua biodegradabilidade sem redução significativa do carbono orgânico total (COT), o que pode ser obtido com a aplicação de tempos de contato curtos e dosagens relativamente baixas de ozônio (ROTH, 1991).

Como o efluente industrial utilizado no presente trabalho é proveniente de processos de tingimento, ele apresenta elevada cor e compostos orgânicos refratários contidos no corante utilizado para o tingimento. Assim, atenção especial será dada a trabalhos que analisaram a influência da aplicação do O_3 e H_2O_2/O_3 no tratamento de efluentes visando remoção de cor e melhoria da biodegradabilidade.



2.4.2. UTILIZAÇÃO DO OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO/OZÔNIO NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS REFRATÁRIOS

Compostos refratários são assim denominados pois apresentam a habilidade de permanecerem inalterados sob certas condições ambientais (GULYAS, 1997), BOWERS et al. (1991). Muitos destes compostos fazem parte das complexas moléculas corantes utilizadas em indústrias têxteis (SCHRÖDER, 1996).

Dentro deste contexto inserem-se os recalcitrantes orgânicos que não são passíveis de remoção por processos de tratamento biológico. Isto devido a duas razões principais: a) ausência de enzimas utilizadas nos bioensaios capazes de degradá-los e b) os compostos orgânicos podem geralmente ser degradados, mas outros constituintes presentes no efluente industrial (tais como compostos orgânicos e inorgânicos) inibem os bioensaios ou são tóxicos para os microrganismos. Neste segundo caso pode-se tentar a biodegradação por meio da diluição do afluente pela recirculação do efluente tratado, ou pela separação de substância inibidoras ou tóxicas anteriormente ao tratamento biológico. Entretanto não se pode ignorar que o efluente dos tratamentos biológicos sempre contém concentrações residuais de orgânicos refratários, como compostos de alto peso molecular, que são formados pelos microrganismos mesmo que os orgânicos sejam altamente biodegradáveis (GULYAS, 1997).

Portanto, estes compostos devem ser removidos dos efluentes industriais antes de seu lançamento ao ambiente aquático pois podem provocar mortandade da fauna e flora destes ambientes e podem apresentar efeito cumulativo na cadeia alimentar.

O processo avançado de oxidação pela utilização de ozônio ou da combinação do peróxido de hidrogênio/ozônio é uma alternativa econômica e ecologicamente viável para aumentar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos refratários. Isto porque durante a oxidação há incorporação contínua de átomos de oxigênio aos compostos orgânicos, formando compostos tais como ácidos acético e oxálico, os quais são mais difíceis de serem degradados pelo processo de ozonização prolongada porém mais fáceis de serem degradados pelos processos biológicos de tratamento (BESZEDITS 1980; BOWERS et al. 1991; BELTRÁN et al. 1997). É importante

salientar que dosagens do oxidante devem ser determinadas cuidadosamente, pois dosagens excessivas podem até diminuir a biodegradabilidade. Estes processos, entretanto, tornam-se inviáveis economicamente se o objetivo é mineralizar a matéria orgânica em efluentes industriais que apresentam grandes concentrações de constituintes orgânicos, pois elevadas concentrações de oxidante serão requeridas (GULYAS, 1997).

A melhora na biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes pode ser avaliada pela magnitude do aumento na razão DBO_5/DQO após a ozonização do efluente (RICE, 1980). Entretanto, segundo RICE (1980) e BELTRÁN et al. (1997) a DBO_5 pode não ser um parâmetro confiável, pois período de 5 dias pode não ser o suficiente para a adaptação dos microrganismos aos novos substratos orgânicos, aliado à possibilidade de desinfecção da água ozonizada. Estes autores sugerem, dependendo dos compostos orgânicos a serem ozonizados, a adoção de um período de adaptação maior ou a inoculação de novos microrganismos. Ainda segundo BELTRÁN et al. (1997), a DBO_5 deveria ser utilizada quando em estudos da combinação de processos químicos e biológicos de oxidação, os microrganismos tenham sido adaptados à água oxidada.

2.5. PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO APLICADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS TÊXTEIS

2.5.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Como já citado anteriormente, somente o tratamento biológico não é eficiente para tratar os efluentes de indústrias têxteis, devendo ser combinado com outros processos. Dentre estes processos, os mais utilizados são o emprego de processos físico-químicos tal como a coagulação-floculação, através da qual pode-se atingir remoção relativamente eficaz de cor dos efluentes. Entretanto, é necessário o uso de elevadas dosagens de produtos químicos o que acarreta em produção excessiva de lodo, envolvendo custos adicionais para o seu tratamento e disposição final (GÄHR et al, 1994).

No trabalho desenvolvido por SENS et al. (1997) foi citado que a seqüência clássica de processos de tratamento (coagulação química seguida de processo biológico) de efluentes industriais têxteis, caracteriza-se por apresentar baixa eficiência na remoção de cor e elevada produção de lodo, em média de 3 a 5 Kg de lodo/ m³ de efluente tratado. Na região de Blumenau, as estações de tratamento deste tipo de efluente geram diariamente aproximadamente 65 a 70 toneladas de lodo.

Além disso, alguns agentes utilizados na coagulação podem, por exemplo, aumentar o nível de algumas substâncias químicas na água residuária tratada causando danos ao ambiente aquático receptor (GREEN & SOKOL, 1985).

Assim, de acordo com estes autores, combinações de processos de tratamento que resultem na possibilidade de reuso da água e redução na produção de lodo tornam-se imperativo.

Como os corantes empregados nas indústrias nos processos de tingimento, são compostos orgânicos complexos e difíceis de serem removidos por processos de tratamento biológico e como não se conhece a estrutura molecular do corante utilizado na indústria em estudo, a revisão bibliográfica foi feita para diversas substâncias refratárias com o objetivo de verificar a influência da aplicação do O₃ e H₂O₂/ O₃ na biodegradabilidade destas substâncias.

2.5.2. INFLUÊNCIA DO OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO/OZÔNIO NA BIODEGRADABILIDADE DE EFLUENTES TÊXTEIS

YU & HU (1994) desenvolveram um trabalho com o objetivo de avaliar a influência do pH na pré-ozonização de águas residuárias contendo cinco compostos clorofenólicos selecionados, para posterior tratamento biológico com inóculo aclimatado a tais compostos e com inóculo não aclimatado. Para tanto amostras com pH iguais a 3,0 e 10,0 foram ozonizadas por período de 5 minutos, com dosagem aplicada de ozônio igual a 147 mg/L. Após este procedimento, estas amostras foram enviadas para o tratamento biológico de lodos ativados com operação do tipo semi-contínuo. A eficiência do pré-tratamento com ozônio e do tratamento biológico foram verificadas em termos de remoção de compostos clorofenólicos, COT, DQO e DBO como indicador do conteúdo orgânico total.

Com estes procedimentos os autores verificaram melhor biodegradação dos subprodutos referentes à pré-ozonização alcalina para o inóculo não aclimatado, enquanto o inóculo aclimatado apresentou maior eficiência para os subprodutos da ozonização ácida.

A explicação para estes resultados foi baseada na influência do pH nas reações de ozonização. Em pH alcalino e com curtos períodos de ozonização predominou as reações indiretas e não seletivas mediadas pelos radicais hidroxil (OH), com a formação de compostos intermediários de melhor biodegradabilidade. Assim, a pré-ozonização alcalina não só reduziu em quantidade os compostos clorofenólicos utilizados como substrato pelos microrganismos adaptados aos compostos originais, como também produziu intermediários diferentes aos produzidos pela bioxidação dos clorofenólicos iniciais. Este quadro favoreceu a degradação pelo inóculo não aclimatado. Já em condições ácidas onde predomina a reação direta do ozônio observou-se a formação de número menor de subprodutos, mas estes apresentavam maior semelhança aos intermediários dos compostos clorofenólicos, resultando numa maior eficiência para o tratamento biológico utilizando-se o inóculo aclimatado.

SCHRÖDER (1996) efetuou um estudo sobre a influência da aplicação de ozônio e ozônio/UV na biodegradabilidade de alguns compostos orgânicos polares

presentes em efluente constituído de água residuária municipal e efluente têxtil, com predominância deste último. Para tanto, o efluente foi previamente oxidado com ozônio e ozônio/UV em uma concentração de ozônio de 60 mg/L por um período de 10 minutos e enviado para o tratamento biológico em batelada com tempo de detenção de 10 dias e amostragens a cada 40 horas.

Os compostos orgânicos da água residuária bruta, bem como os subprodutos resultantes do tratamento químico e biológico, foram analisados pela combinação dos métodos FIA/MS/MS e espectrofotometria de massa (MS), sendo este último o mais eficiente. Este autor também realizou testes de toxicidade do efluente oxidado, com o organismo aquático *Daphnia magna* e de microtoxicidade com a fotobactéria *Vibrio fischeri*. A eficiência do tratamento biológico foi avaliada mediante o consumo de oxigênio.

Os resultados obtidos pela espectrofotometria de massa demonstraram a mudança na estrutura das moléculas não biodegradáveis, as quais tornaram-se mais polares. O aumento da biodegradabilidade foi observado após o tratamento com ozônio, podendo-se obter completa mineralização pelo tratamento biológico no período de 10 dias, e portanto alto consumo de oxigênio. O mesmo não ocorreu com O₃/UV onde se observou inibição do tratamento biológico, verificado pelo baixo consumo de oxigênio. O autor não soube explicar as causas para este resultado, principalmente quando foi comparado com os testes de toxicidade, onde houve pequeno aumento da toxicidade do efluente para ambos os casos em relação ao bruto.

2.5.3. UTILIZAÇÃO DO OZÔNIO PARA REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS

Durante a revisão bibliográfica, pôde-se observar vários pontos em comum referentes aos parâmetros interferentes na ozonização de efluentes têxteis, bem como à limitação desta técnica. Dentre os parâmetros que causam maior interferência estão: o pH, a temperatura e a presença de sólidos suspensos. Os resultados dos trabalhos consultados demonstram que a ozonização é uma técnica eficiente na remoção de cor e melhoria da biodegradabilidade das moléculas corantes. A seguir será exposto algumas destas pesquisas.

A influência do pH na ozonização foi observada nos vários trabalhos citados em BESZEDITS (1980), bem como nos trabalhos desenvolvidos por GREEN & SOKOL (1985) e GÄHR et al. (1994).

Segundo estes autores, e como já citado anteriormente durante a revisão bibliográfica, o pH apresenta relevante influência na reação de descoloração, como resultado da relação entre o potencial de oxidação e o procedimento de decomposição do ozônio. Em soluções alcalinas, o potencial de oxidação é igual a + 1,4 V, mas são gerados produtos altamente reativos tais como radicais hidroxil (OH), os quais são capazes de oxidar produtos altamente resistentes. Já em pH ácido o potencial de oxidação é maior em relação ao apresentado para soluções alcalinas, sendo igual a + 2,08 V, mas não são geradas espécies reativas e a reação do oxidante com as moléculas orgânicas é mais seletiva.

Estes autores também puderam observar que o pH afeta grandemente o consumo de ozônio na remoção de cor e, portanto, o custo operacional desta técnica de tratamento. Assim este conceito relativamente simples tem de ser aplicado no projeto e construção de unidades de tratamento de água residuária por processos avançados de oxidação.

A influência do pH nas reações de oxidação foi também verificada em um estudo citado em BESZEDITS (1980) e GREEN & SOKOL (1985), no qual melhor remoção de cor de descargas de processos de tingimento foi obtida em baixos valores de pH. No estudo citado em BESZEDITS (1980) atingiu-se descoloração de 96,5% em pH igual a 2, enquanto que ao elevar o pH para 11, a eficiência de remoção de cor

diminuiu para 49,7%, utilizando a mesma dosagem de oxidante. Entretanto, o autor não comentou a possível remoção de cor por precipitação ao trabalhar com pH ácido. Desta maneira, não pode ser afirmado que somente ozonização em pH ácido foi mais eficiente que em pH alcalino.

GREEN & SOKOL (1985) observaram redução no consumo de ozônio e aumento na redução de cor, para o mesmo tempo de ozonização, quando o pH foi diminuído de 7,0 para 2,0, evidenciando a predominância do mecanismo de reação direta do ozônio às moléculas corantes. Para corantes específicos, estes autores observaram que sem a diminuição do pH, o corante ácido vermelho não apresentou remoção de cor, enquanto que para os corantes dispersos e diretos não houve a necessidade de diminuir o pH do efluente. Novamente o autor não comentou sobre a possibilidade de remoção da cor por precipitação química ao diminuir o pH para 2,0.

Nos demais trabalhos pesquisados os processos de ozonização ocorreram em pH alcalino, não permitindo desta forma, obter mais dados para comparar a influência do pH nas reações de oxidação. Entretanto, pôde-se observar que a influência do pH é específica para cada efluente e mais ainda, para determinados corantes e produtos auxiliares presentes em determinado efluente.

GREEN & SOKOL (1985) também observaram que ao introduzir bolhas grandes na câmara de contato, a eficiência de remoção de cor diminuiu para todos os valores de pH, devido à menor eficiência de transferência do gás para o líquido.

LIN & LIN (1993) efetuaram estudo com efluentes têxteis provenientes de unidades de tingimento e acabamento, para verificar a combinação do tratamento com ozônio seguido da coagulação química na remoção de cor, redução de DQO e sólidos suspensos (SS). Foi também avaliada a influência da transparência da água residuária (englobando cor e turbidez) e SS na ozonização empregando tempos curtos de reação (de 3 a 10 minutos), com produção do aparelho ozonizador de 13,25 g O₃/h. Como os efluentes apresentavam consideráveis variações de DQO, SS e transparência, devido aos corantes utilizados, eles foram classificados em três categorias: elevada, média e baixa concentração. A faixa de pH dos efluentes situava-se entre 9 e 10.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que para estes tempos de reação, melhor aumento da transparência foi obtida para o efluente de baixa

concentração. Uma vez que com tempo de ozonização igual a 5 minutos, a transparência da água residuária aumentou de 8 cm para 15 cm e em menos de 10 minutos a cor do efluente tinha praticamente desaparecido. Enquanto para os efluentes médio e altamente concentrados houve pouca variação na transparência. Uma possível explicação para estes resultados reside no fato de que alguns sólidos dissolvidos foram convertidos em sólidos suspensos durante a ozonização.

Com relação à influência dos sólidos suspensos no aumento da transparência, melhores resultados foram obtidos quando da filtração das amostras, para todos os efluentes: de baixa, média e elevada concentração. Isto porque observou-se, em amostras filtradas, redução significativa nas dosagens do oxidante necessárias para atingir o mesmo aumento da transparência, quando comparado com as amostras não filtradas. Resultados semelhantes foram obtidos no trabalho desenvolvido por BESZEDITS (1980). Este autor ao comparar os resultados da ozonização de amostras de efluentes filtrados e não filtrados, observou que para reduzir a cor de 300 APHA para 20 APHA foi requerida dosagem de 32,5 mg/L de ozônio para a amostra filtrada, enquanto que para a não filtrada foi necessária dosagem de 45 mg/L para reduzir a cor de 300 APHA para 30 APHA. Uma unidade APHA equivale a 1mg/L Pt/Cu.

Em relação à variação de DQO, observou-se baixa redução nas três categorias dos efluentes provenientes do tratamento com ozônio. Isto porque a ozonização não mineralizou as complexas moléculas corantes, mas oxidou-as em pequenas moléculas, tais como aldeídos, cetonas e ácidos que não são degradadas eficientemente dentro de um curto período de tempo pela ozonização. Deste modo, ocorreu aumento de moléculas orgânicas pequenas que ainda continuavam a exercer demanda por oxigênio. Contudo estas moléculas apresentaram aumento na sua biodegradabilidade, podendo ser removidas pela combinação do processo de coagulação seguido pelo posterior tratamento biológico, ou somente por este último, dependendo da característica do efluente têxtil.

Assim, segundo LIN & LIN (1993) como também GÄHR et al. (1994), BESZEDITS (1980) e LIN & LIU (1994), o tratamento com ozônio não é viável para completa remoção de DQO da água residuária, mas melhora a eficiência global do

sistema de tratamento primário e secundário. Isto porque com a ozonização prévia à coagulação química, menores quantidades de coagulante foram utilizadas, obtendo-se melhores remoções de Cor e DQO remanescentes, quando comparado somente com a aplicação da coagulação química. Adicionando-se a este resultado, a pré-ozonização do efluente aumentou a biodegradabilidade das moléculas corantes, contribuindo com isso, para melhor eficiência do tratamento biológico. LIAKOU et al. (1997), também obtiveram aumento da DBO após ozonização do efluente, indicando o aumento na biodegradabilidade do mesmo.

Os trabalhos desenvolvidos por GÄHR et al. (1994) e SENS et al (1997); demonstraram o efeito da pré-ozonização em relação à remoção de cor e geração de lodo na coagulação química. Em todos os trabalhos os autores obtiveram redução significativa de produtos químicos utilizados na coagulação química além de melhora significativa na remoção da cor do efluente, mas não da DQO. SENS et al (1997) obteve redução de até 76% em termos de volume, e até 35% em termos de peso, do lodo gerado quando da pré-ozonização, seguida de coagulação-floculação. A dosagem aplicada de ozônio foi igual a 7,0 mg/L e o tempo de oxidação foi de 5 minutos. LIN & LIU (1994), em seu estudo com efluente têxtil, concluíram que a utilização do ozônio representou economia de 30% em relação ao que é gasto em agentes químicos descolorizantes. Além disso, houve melhora na qualidade do efluente tratado possibilitando o seu reuso e o atendimento ao padrão de emissão.

TZITZI et al. (1994) compararam a aplicação de ozônio antes e após o tratamento físico-químico (coagulação química) de efluente têxtil com pH igual a 8,0. A produção do aparelho ozonizador foi de 3 mg O₃/min. Estes autores puderam observar que a ozonização da água residuária bruta durante tempo de 10 a 15 minutos, reduziu a cor de 80% sem efeito significativo na remoção de DQO e DBO. Com tempos de ozonização mais longos (20-30 minutos) observou-se redução de 40-45% de DQO e significativo aumento da DBO. A coagulação-precipitação antes da ozonização resultou na remoção de 65-70% de Cor e 20% de DQO. A ozonização da água residuária coagulada-precipitada, sob as mesmas condições da aplicada para a água residuária bruta, resultou em remoção de 90% de Cor e 20-25% de DQO, para tempo de ozonização de 10-15 minutos. Entretanto não houve aumento da DBO.

CHURCHLEY (1994), com o objetivo de avaliar a eficiência da ozonização como polimento final na remoção de cor de efluente têxtil, efetuou um estudo em escala piloto e demonstrou que dosagem de 9,5 mg/L de ozônio com tempo de contato de 20 minutos foi o suficiente para atingir a redução de cor desejada. Este autor, comenta que não somente os padrões de cor foram atingidos como também houve melhora nos resultados dos testes de toxicidade, indicando a não formação de subprodutos mais tóxicos que os originais.

NAMBOODRI et al. (1994) realizaram amplo estudo comparando a eficiência do ozônio e cloro na remoção de cor de soluções simulando efluentes industriais de cores diferentes, proporcionadas por corantes dispersos, diretos, ácidos e reativos. Como parâmetros de avaliação foi utilizado a velocidade e o consumo dos oxidantes na remoção de cor. Adicionalmente, foi verificada a influência do pH, temperatura, solubilidade do corante e aditivos químicos empregados nos processos de tingimento.

As Tabelas 06 e 07 demonstram os resultados obtidos por estes autores com o emprego de cloro e ozônio, respectivamente. O tempo de reação descrito corresponde à melhor remoção de cor, após o qual a remoção foi ausente ou muito pequena.

Ao se utilizar o cloro como oxidante, decaimento maior da cor ocorreu dentro dos primeiros 3 minutos de reação. A variação do pH (10, 8 e 5) apresentou influência apenas para alguns corantes.

Os ensaios com ozônio, foram realizados com pH 7. A produção do aparelho ozonizador era de 4,32 g O₃/h.

Tabelas 06: Utilização de cloro na remoção de cor de efluentes têxteis.

Corante	dosagem de Cloro	tempo reação	% remoção de cor
disperso	180 ppm	1 minuto	20-60 dependendo da cor utilizada
direto	45 ppm	30 minutos	100
ácido	22,5 ppm	15 minutos	100

Tabelas 07: Utilização de ozônio na remoção de cor de efluentes têxteis.

Corante	concentração de O ₃	tempo reação	% remoção de cor
disperso	2,0 %	1 minuto	100
direto	2,0 %	20 segundos	100
ácido	2,0 %	10-20 segundos	100

Fonte: NAMBOODRI et al. (1994), adaptado

Cabe aqui notificar algumas observações que não estão apresentadas nas Tabelas 06 e 07, mas são de grande importância para o contexto do trabalho:

☆ ao diminuir a vazão de ozônio mesmo com aumento da concentração deste gás, o tempo requerido para a mesma remoção de cor sempre foi maior e

☆ para todos os corantes ocorreu diminuição do pH e aumento da condutividade com o decorrer da ozonização, sendo o resultado da degradação química das moléculas corantes.

Com relação à influência dos aditivos, surfactantes e carregadores utilizados nos banhos de tingimento os autores verificaram ser necessário tanto período de reação quanto dosagens maiores de ozônio para se obter a remoção de cor equivalente às amostras sem estas interferências.

Com os dados apresentados nas Tabelas 06 e 07 os autores puderam concluir que o ozônio é mais eficiente que o cloro na remoção de cor das amostras analisadas, e que o tempo de oxidação e o consumo de oxidante (tanto cloro quanto ozônio)

depende muito da categoria do corante e da cor utilizada. A mesma conclusão foi obtida por LIAKOU et al. (1997), ao oxidar diferentes corantes.

No trabalho desenvolvido por LIAKOU et al. (1997), foi também verificada a possibilidade de reuso dos banhos de tingimento com corantes reativos. Para tanto, amostras do efluente foram ozonizadas para remoção de cor residual, e a água foi reciclada. O reuso do efluente não diminuiu a qualidade do tecido tingido e contribuiu para redução no consumo e descarte de água enviada para o tratamento.

Durante a revisão bibliográfica não foram encontrados na literatura pesquisada, trabalhos referentes à influência da alcalinidade nos processos avançados de oxidação.

2.6. ASPECTOS METODOLÓGICOS E OPERACIONAIS NA UTILIZAÇÃO DO OZÔNIO EM TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

2.6.1. SISTEMAS DE OZONIZAÇÃO

De acordo com FERGUNSON et al (1991), os sistemas de ozonização podem ser divididos em quatro componentes básicos, a saber:

- ☆ sistemas de preparação do gás de alimentação que será utilizado na produção de ozônio;
- ☆ gerador de ozônio e sistemas de aplicação;
- ☆ reatores de contato do ozônio gasoso e fase líquida e
- ☆ unidades de destruição do ozônio residual presente na fase gasosa, proveniente do reator de contato

2.6.1.1. PRODUÇÃO DE OZÔNIO

Segundo RICE & BROWNING (1981), o ozônio é produzido pela ruptura das ligações estáveis de uma molécula de oxigênio, formando dois átomos de oxigênio. Estes átomos reagem quase que imediatamente com as moléculas de oxigênio para formar o ozônio:



O ozônio é gerado na natureza continuamente pela luz solar agindo sobre o oxigênio na atmosfera, ou intermitentemente pela passagem de radiação ultravioleta através do ar.

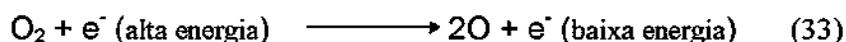
A geração artificial de ozônio simula o processo natural pela passagem de uma descarga elétrica de alta tensão com alta ou baixa frequência, ou pela radiação através do ar ou do oxigênio. Este gás também é gerado sem intenção pelo homem como subproduto da operação de equipamentos elétricos de alta tensão, precipitadores eletrostáticos, radiação ultravioleta, e uma série de outros artifícios elétricos (RICE & BROWNING, 1981; MATTEO, 1992).

Comercialmente, os métodos utilizados para a produção de ozônio são a radiação ultravioleta e a descarga de corona. Geradores de ozônio por ultravioleta são usados na preservação de alimentos, em cervejarias e em dutos de condução de ar de hotéis e hospitais. Por produzirem baixas concentrações deste oxidante e pela baixa eficiência de transferência do ozônio do ar para a água não são utilizados em tratamento de água. Assim, para esta finalidade, a tecnologia de descarga de corona deve ser aplicada. É uma descarga elétrica silenciosa, que fornece aos elétrons energia cinética suficiente para dividir a dupla ligação do oxigênio - oxigênio, no impacto com a molécula de oxigênio (NEBEL, 1981 apud MATTEO, 1992). Ainda de acordo com este autor, um gerador de ozônio típico requer cerca de 16,5 kWh para produzir 1,0 kg de ozônio a partir do ar.

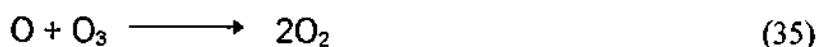
Como este gás é instável e apresenta rápida decomposição, sendo portanto de difícil armazenamento, sua produção é realizada próximo ao local de consumo (RICE & BROWNING, 1981)

Segundo ⁶SCHULHOF & SMITH (1988) apud MATTEO (1992), desde o final do século passado, quando foi construído o primeiro ozonizador por Marius Otto, os equipamentos operam segundo os mesmos princípios. Basicamente, o oxigênio é introduzido em uma célula, onde ocorre a descarga elétrica, produzida por uma fonte elétrica de alta tensão. Esta descarga ocorre em uma abertura de dimensões características, entre dois eletrodos (um de alta tensão e o outro aterrado), ocupado por duas substâncias dielétricas, uma o oxigênio e a outra, vidro ou cerâmica (geralmente utilizado para limitar a descarga e evitar a formação de arco).

De acordo com ⁵NEBEL (1981) apud MATTEO (1992), a taxa de dissociação da molécula de oxigênio pelo impacto com os elétrons de 6 a 7 eV de energia, depende da distribuição da energia na descarga da corona, conforme a reação:



Ainda segundo este autor, a descarga da corona é composta por numerosas descargas de pulsação colunares, as quais extinguem-se em pequenos intervalos. Os átomos reativos reagem, então, rapidamente com o oxigênio para formar o ozônio. Por outro lado, os átomos de oxigênio também reagem com a molécula de ozônio para formar o oxigênio :



⁶Schulhof, P. & Smith, P. D. (1988). Geration of Ozone. In: *PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL OZONE SYMPOSIUM*, September, Rio de Janeiro, Brazil. apud MATTEO, M.L. (1992). *Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação utilizando o cloreto férrico como coagulante*. Campinas. vol.I, 249p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Campinas.

RICE & BROWNING (1981), verificaram que quanto maior a concentração do ozônio, maior é a sua taxa de destruição pelo átomo de oxigênio formado no aparelho gerador de ozônio, porém a velocidade de destruição é muito lenta. Assim sendo, a concentração de ozônio deve ser limitada para que a taxa de formação não se iguale a taxa de decomposição. Na prática esta concentração é da ordem de 4 ou 8% da concentração do alimentador de ozônio em forma de ar ou oxigênio, respectivamente. A geração de ozônio pela descarga elétrica produz calor que provoca a decomposição deste oxidante em sua forma gasosa. Assim, o calor tem que ser removido o mais rapidamente possível. Isto é feito geralmente pela troca de calor do dielétrico para a água de refrigeração ou ar frio. ⁵NEBEL (1981) apud MATTEO (1992), verificou ainda, que quando o ozônio é gerado pelo ar seco, os elétrons sofrem impacto com moléculas de nitrogênio produzindo átomos de nitrogênio reativos. Estes átomos de nitrogênio podem :

★ reagir com a molécula de oxigênio e formar mais átomos de oxigênio, que são precursores da formação do ozônio, ou

★ reagir com o ozônio destruindo-o, segundo as reações:



Entretanto, como as ligações triplas do nitrogênio são muito estáveis não ocorrem muitas reações. Além disso, como a concentração do ozônio na mistura é muito menor que a de oxigênio e a taxa de reação é menor ainda, o efeito resultante deste modelo de decomposição é desprezível. A oxidação de NO pelo ozônio produz uma mistura de outros óxidos de nitrogênio, como por exemplo, NO₂, NO₃ e N₂O₅. Estas reações destroem o ozônio e os átomos de oxigênio. Além disso, na presença de água, a mistura de óxidos de nitrogênio pode formar ácido nítrico que corroe os dielétricos.

2.6.1.2. EQUIPAMENTOS DE PREPARAÇÃO DO GÁS ALIMENTADOR

Quando utiliza-se o ar como alimentador no interior de qualquer tipo de gerador de ozônio, algumas condições devem ser satisfeitas para minimizar a formação de óxidos de nitrogênio e aumentar a eficiência do equipamento. Dentre elas podem-se citar:

☆ o ar deve estar limpo e livre de impurezas e ser bem seco, contendo no máximo 25 mg/L de água. Isto requer dispositivo de secagem já que o ar normalmente contém cerca de 5000 mg/L a 10000 mg/L de água;

☆ o ponto de orvalho deve estar próximo à -50°C , pois mistura inadequada, com aumento do ponto de saturação, conduz à perda do rendimento do aparelho, ocorrendo obstrução dos tubos por depósitos de óxidos, formação de ácido nítrico, corrosão do aço-inox, decréscimo da vida média dos materiais dielétricos, e em limites extremos, a destruição dos dielétricos

É necessária também a aplicação de pressão apropriada para assegurar operação contínua e correta do gerador e dos sistemas de contato. O ar pode ser preparado sob alta pressão ou baixa pressão. O primeiro é recomendado quando é utilizado o gerador tubular de ozônio (pressão de 5 a 7×10^5 Pa) e o segundo (pressão ≤ 1 a 2×10^5 Pa) quando utiliza-se grandes instalações com produção de ozônio superior a 3 kgO₃/h.

De acordo com SCHULHOF & SMITH (1988) apud MATTEO (1992), se o oxigênio for o gás alimentador utilizado, o mesmo pode ser fornecido em forma de gás (puro ou misturado com nitrogênio) ou como líquido. No primeiro caso, a pureza do gás oxigênio deve estar assegurada em cerca de 95% e o ponto de orvalho próximo à -60°C . Entretanto, o gás oxigênio já apresenta pureza adequada não necessitando de pré-tratamento. Já no segundo caso, o oxigênio líquido deve primeiramente passar num vaporizador e seguir diretamente ao gerador de ozônio.

Devido ao seu elevado custo, não é aconselhável a emissão do oxigênio para a atmosfera após a sua passagem pelo gerador e pelo sistema de contato de ozônio, mas sim a adoção de um sistema de recirculação deste gás (MASSCHELEIN, 1982).

Segundo ⁵NEBEL (1981) apud MATTEO (1992), geradores que empregam o oxigênio como gás alimentador apresentam produtividade de 1,8 a 2,6 vezes maior quando comparado com os equipamentos que utilizam o ar.

2.6.1.3. GERADORES DE OZÔNIO

A grande maioria dos geradores de ozônio atuais são baseados nos elementos de projeto original de Welsbach: placa ou tubo dielétrico de vidro completamente fechado, metalizado internamente e inoxidável, precisamente centrado dentro de um tubo de metálico aterrado. O gás de alimentação flui por uma abertura existente entre os tubos. Toda a parte metálica é feita em aço-inox, de alto grau de pureza. Para dissipar o calor gerado durante a formação do ozônio, os eletrodos de aço-inox são resfriados com água.

Os eletrodos de vidro tem de ser espessos o suficiente para resistir a qualquer impacto mecânico bem como à alta tensão (⁶SCHULHOF & SMITH, 1988).

2.6.1.4. DISPOSITIVOS ELÉTRICOS

Os dispositivos elétricos geram a fonte de energia para as diferentes unidades componentes de um equipamento de ozonização. Para cada gerador de ozônio, a energia é transformada em uma forma adequada de corrente, frequência e tensão (RICE & BROWNING, 1981).

A produção de ozônio pode ser função direta da frequência aplicada ao eletrodo de alta tensão e a quantidade de ozônio gerada varia exponencialmente com a tensão aplicada no eletrodo, abrangendo geralmente a faixa de 9000 a 15000V. A maioria dos geradores de ozônio são alimentados por transformadores contínuos trifásicos e possuem fator de correção de energia por indução (⁶SCHULHOF & SMITH, 1988 apud MATTEO, 1992). Estes autores aconselham não operar o aparelho ozonizador na sua máxima potência e intensidade de corrente, mas sim até 80% de sua máxima potência. Isto porque a operação na capacidade total é questionável quando o ciclo de operação se aproxima do período de limpeza dos

dielétricos. Além disso, é necessária a prevenção quanto às variações na tensão elétrica.

2.6.1.5. SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO

O sistema de refrigeração num equipamento ozonizador é de extrema importância, uma vez que grande parcela da energia elétrica é consumida sob forma de calor, e o ozônio decompõem-se termicamente a oxigênio. Além disso, quando o calor não é dissipado adequadamente, uma porção do ozônio gerado é destruída. A temperatura do gás no interior do aparelho não deve ser superior a 30 °C e, em condições extremas, a 45 °C por curto período de tempo. Assim, o gerador de ozônio deve ser resfriado eficientemente para prevenir que opere em temperaturas elevadas (⁵NEBEL, 1981 apud MATTEO, 1992).

Ainda de acordo com este autor, a água de resfriamento deve estar abaixo de 25°C, e como o ozonizador utiliza considerável parcela da água refrigerada é necessário controle adequado da qualidade da mesma, como por exemplo, ser clarificada e de baixo teor de cloro para evitar corrosão dos equipamentos. Quando a qualidade não é boa ou a temperatura é alta, um sistema de circuito com trocadores de calor ou resfriadores é empregado.

2.6.1.6. INSTRUMENTAÇÃO

Os instrumentos utilizados no controle da operação de um sistema de ozonização são os termômetros, manômetros, medidores de vazão de ar comprimido e de água de refrigeração, indicador de tensão e frequência elétrica, higrômetro, medidor de concentração de ozônio no ar antes e após a câmara de contato (⁶SCHULHOF & SMITH, 1988 apud MATTEO, 1992).

2.6.1.7. CÂMARAS DE MISTURA E DE CONTATO

De acordo com o levantamento feito por MATTEO (1992) dentre as câmaras utilizadas para introduzir o ozônio na água, pode-se citar a câmara difusora de ar contra-corrente, câmara de mistura com difusores, e misturadores estáticos em linha. Há muitos sistemas utilizados para dispersar o gás na câmara de contato, como bocais, placas porosas, injetores com turbinas para mistura. Como a transferência do gás ozônio para o líquido é muito rápida, é aconselhável o projeto de câmaras de contato simétricas para garantir tempo de contato adequado.

Ainda segundo esta autora e LANGLAIS et al (1991), a composição química da água pode ser também um fator significativo no desempenho global da câmara de contato. Isto porque vários constituintes orgânicos e inorgânicos competem com o ozônio, acelerando ou impedindo a decomposição própria do mesmo, carregando radicais livres e afetando as características de transferência de massa. Portanto, informações de uma aplicação não podem ser extrapoladas para outras sem a caracterização completa da composição da água.

2.6.1.8. DESTRUIÇÃO DO EXCESSO DE OZÔNIO

O ozônio é um gás tóxico e mesmo em pequenas concentrações pode ser prejudicial, deste modo não pode ser lançado diretamente ao meio ambiente. Como o gás proveniente da câmara de contato ainda contém pequena quantidade de ozônio, é necessário eliminá-lo. Isto pode ser feito através de decomposição catalítica; decomposição em solução aquosa contendo NaOH e Na₂SO₃; diluição; tratamento por carvão ativado; destruição térmica (MASSCHELEIN, 1982).

2.6.2. TRANSFERÊNCIA DO OZÔNIO DA FASE GASOSA PARA A LÍQUIDA

Quando o ozônio é empregado no tratamento de águas de abastecimento ou residuárias, deve ser realizada a transferência deste gás da fase gasosa, na qual é gerado, para a fase líquida. Os sistemas mais comuns de aplicação de ozônio são os processos heterogêneos, os quais envolvem transferência de massa do ozônio por meio de bolhas, através da interface gás/líquido (RICE & BROWNING, 1981; ROTH, 1991; LANGLAIS et al. 1991)

Segundo SOTELO et al (1989), a resistência na transferência de massa durante a fase gasosa pode ser considerada praticamente desprezível. A única resistência que pode ser encontrada durante a absorção do gás no líquido é na membrana líquida, próximo à interface gás-líquido.

SOTELO et al (1989) dizem que se a absorção do gás for acompanhada por uma reação química irreversível no líquido, esta reação poderá ocorrer na massa líquida, caracterizando-se como reação química lenta (regime cinético lento) ou, na camada líquida, onde a velocidade de absorção será maior (regime cinético rápido), dependendo da proporção entre a taxa máxima de reação química desenvolvida na membrana e a taxa máxima de absorção física. A raiz quadrada desta proporção resulta no número adimensional de Hatta, aplicado para qualquer tipo de absorção química em várias reações irreversíveis. O número adimensional de Hatta permite verificar se a reação é lenta ($Ha < 0,3$) ou rápida ($Ha > 3$) e com isso calcular a taxa de absorção do gás segundo equações matemáticas descritas pelo referido autor.

De acordo com RICE & BROWNING (1981), os fatores que afetam a transferência de massa do ozônio no líquido são: concentração do ozônio na fase gasosa; pressão, temperatura e pH; método de transferência e tempo de contato; tamanho das bolhas de gás.

Conforme aumenta a concentração do gás ozônio na fase gasosa, aumenta a eficiência de transferência, e portanto menor volume de gás será transportado, resultando em câmaras de contato de tamanhos menores, reduzindo os custos de operação. Entretanto, se houver grande aumento na concentração deste gás a

eficiência não ultrapassa 5%, além de ocorrer drástico aumento na sua concentração a ser destruída antes de ser lançada na atmosfera.

SOTELO et al. (1989) demonstraram que a pressão parcial do ozônio na fase gasosa é diretamente proporcional à solubilidade do ozônio na água, estando portanto em conformidade com a lei de Henry.

Estes autores também pesquisaram o efeito da temperatura na transferência de ozônio e concluíram que o aumento da temperatura da água provoca decréscimo na concentração do ozônio dissolvido devido à maior taxa de decomposição do ozônio.

De acordo com vários autores citados em MATTEO (1992), a superfície de contato entre o gás e o líquido apresenta grande influência na taxa de absorção. Para aumentar a eficiência desse mecanismo, o gás ozônio é introduzido na água em forma de bolhas nas câmaras de contato. A mistura do gás na água é realizada por difusores ou tubos acoplados no fundo da câmara. A transferência do ozônio depende da turbulência entre as fases gasosa e líquida, do número e tamanho das bolhas, da área de transferência interfacial entre as duas fases do fluido e do tempo de contato entre as bolhas e a água, o qual por sua vez está relacionado com a velocidade ascensional das bolhas e volume e altura da câmara de contato.

Segundo ROTH (1991), quando gás contendo ozônio puro entra em contato com a água residuária, ocorrem os seguintes fenômenos:

- ☆ transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida;
- ☆ difusão do gás, na fase aquosa, para as espécies poluentes;
- ☆ decomposição natural do ozônio (sob certas condições de pH e temperatura);
- ☆ reação do ozônio (ou das espécies de radicais livres formadas) com o poluente;
- ☆ formação do residual de ozônio na fase líquida;
- ☆ oxidação adicional dos subprodutos da oxidação dos compostos iniciais e
- ☆ deslocamento de pequenas bolhas de ozônio para a saída da câmara.

2.6.3. DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO

2.6.3.1. MÉTODOS PARA ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO APLICADA À CÂMARA DE CONTATO

De acordo com ROTH, 1991; MATTEO, 1992; SENS et al. 1997, o processo de ozonização é controlado por meio de medições da dosagem de ozônio aplicada, pela demanda e pelo residual na água. A quantidade aplicada é determinada pela concentração do gás que é enviada para a câmara de contato, portanto, é a dosagem de entrada. A demanda é calculada pela diferença entre a concentração do gás aplicada à câmara de contato e a concentração efluente (saída do gás). Para melhor controle da operação, estas medições devem ser realizadas continuamente.

Conhecendo-se a quantidade de ozônio aplicada à câmara de contato, a que saiu da mesma e o residual na água, é possível fazer o balanço de massa e determinar a quantidade consumida.

$$\text{O}_3 \text{ consumido} = \text{O}_3 \text{ entra} - \text{O}_3 \text{ sai} - \text{O}_3 \text{ residual}$$

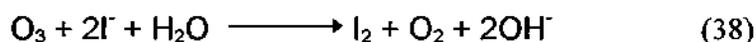
As determinações das dosagens de entrada e da saída do gás ozônio podem ser realizadas pelo método de absorção por ultravioleta ou pelo método iodométrico. Segundo ⁷MASSCHELEIN (1989) apud MATTEO (1992), estes dois processos foram adotados pela Associação Internacional de Ozônio (IOA), sendo o método iodométrico, o mais comumente utilizado.

⁷MASSCHELEIN, W.J.(1989). Present State of standadization of ozone measurements in Europe. Proceedings of Ninth Ozone World congress, june 3-9, New York, USA, apud MATTEO, M.L. (1992). *Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação utilizando o cloreto férrico como coagulante*. Campinas. vol.I, 249p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Campinas.

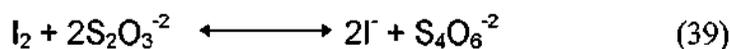
O Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995, 19ª edição) descreve dois métodos para a medição do requerimento e demanda de ozônio na fase gasosa: o método batelada e o método semi-batelada. Os produtos químicos utilizados neste último são muito semelhantes aos utilizados no método iodométrico descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1985, 16ª edição).

A escolha do método a ser utilizado depende da faixa de concentração a ser medida, dos interferentes oxidantes e da complexidade e aplicabilidade do mesmos frente às condições de trabalho. No presente trabalho foi utilizado o método iodométrico, pela facilidade de se obter os reagentes, pela sua rapidez, simplicidade e baixo custo.

Este método é baseado na oxidação do íon iodeto pelo ozônio, liberando iodo. O gás passa através da solução de iodeto de potássio, condicionada em frascos localizados antes e após a câmara de contato, onde reage quantitativamente para produzir um mol de O_2 para cada mol de ozônio, por meio da seguinte reação:



O iodo liberado é então fixado com ácido sulfúrico e titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio, e a concentração de ozônio calculada.



Dentre os interferentes deste método podem-se citar: a) o efeito secundário da decomposição do ozônio. Isto ocorre quando os subprodutos da reação do ozônio com a água ou efluente a ser analisado, são oxidantes fortes e reagem com os agentes redutores analíticos similarmente à molécula de ozônio. b) subprodutos da oxidação de íons de ferro e manganês pelo ozônio; c) efeito da decomposição do ozônio, uma vez que estão envolvidos muitos intermediários tais como O_2^- , O_3^- , OH , HO_2 , HO_2^- , que influenciam a estabilidade do ozônio e alteram a precisão de vários métodos analíticos.

2.6.3.2. MÉTODOS PARA ANÁLISE DO RESIDUAL DE OZÔNIO NA ÁGUA

Dentre os métodos pesquisados para a determinação do residual de ozônio na água estão: o método iodométrico ou dos frascos lavadores descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater até a sua 16ª edição (1985); o método colorimétrico índigo recomendado, segundo MATTEO (1992), pelo Comitê de Padronização Europeu (1987), aprovado pela Associação Internacional de Ozônio, e descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995, 19ª edição). Há também o método iodométrico empregado para a medição de cloro residual, descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992; 1995), o qual apresenta o mesmo princípio e utiliza reagentes semelhantes aos do método iodométrico descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1985). Para se obter a concentração de ozônio basta multiplicar a fórmula utilizada para o cálculo da dosagem de cloro por 0,68, ou seja, pela correlação entre o ozônio e o cloro ($O_3/Cl_2=48/71$). Este método é também conhecido como DPD (diel-p-fenil diamida).

MATTEO (1992) e ROTH (1991) citam outros métodos, tais como: absorção por radiação ultravioleta, LCV (leuco cristal violeta), índigo trissulfonato ou colorimétrico, ACVK (ácido cromo violeta K), sistema amperométrico com eletrodos sem revestimento, sistema amperométrico no estado estacionário com eletrodos revestidos com membranas, sistema amperométrico de pulsação com eletrodos revestidos com membranas.

A escolha do método depende dos mesmos fatores mencionados no item 2.6.3.1.

Neste trabalho foi adotado o método iodométrico aplicado para a medição de residual de cloro na água de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995).

2.7. DESCRIÇÃO DOS ASPECTOS METODOLÓGICOS NO EMPREGO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

2.7.1. ANÁLISES PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

2.7.1.1. MÉTODOS MAIS FREQUENTES PARA ANÁLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Da mesma maneira que o processo de ozonização é controlado pelas medições da dosagem de ozônio aplicada, pela demanda e pelo residual na água (item 2.6.3.1.) a fim de se obter a dosagem consumida, o processo utilizando peróxido de hidrogênio também é governado por estes fatores, exceto pela demanda pois neste caso não há “off-gas”.

A dosagem aplicada é determinada pela concentração da solução de peróxido de hidrogênio que é enviada para a câmara de contato, portanto, é a dosagem de entrada.

Conhecendo-se a dosagem de peróxido de hidrogênio aplicada à câmara de contato e o residual na água, é possível fazer o balanço de massa e determinar a dosagem consumida.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ consumido} = \text{H}_2\text{O}_2 \text{ entra} - \text{H}_2\text{O}_2 \text{ residual}$$

A concentração da solução comercial de peróxido de hidrogênio, mediante os dados apresentados no rótulo do frasco, pode ser determinada teoricamente pela seguinte equação:

$$C = T \cdot d \cdot 1000 \quad (40)$$

C: concentração da solução comercial de peróxido de hidrogênio

T: título da solução comercial de peróxido de hidrogênio

d: densidade da solução comercial de peróxido de hidrogênio

Entretanto, como pretende-se obter resultados mais confiáveis optou-se por fazer a determinação em laboratório.

Não encontrou na literatura consultada, métodos para a determinação da concentração da solução comercial de peróxido de hidrogênio. Nenhuma edição consultada do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater apresenta métodos para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio.

Desta maneira, dentre as literaturas investigadas encontrou-se os métodos iodométrico e o volumétrico do permanganato de potássio, ambos descritos em VOGEL (1981) e em OHLWEILER (1974). Em contato pessoal com o professor Dr. Orlando Fatibello Filho e com a doutoranda em química analítica Iolanda da Cruz Vieira, ambos do departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), foi possível conhecer um método espectrofotométrico, desenvolvido por ambos, o qual utiliza como fonte de peroxidase extrato de chuchu (*Cucurbita pepo*).

A escolha do método a ser utilizado depende dos mesmos fatores citados no item 2.6.3.1. No presente trabalho foi utilizado o método volumétrico de oxidação-redução do permanganato de potássio (OHLWEILER, 1974) pela facilidade de se obter os reagentes, pela sua rapidez, simplicidade e baixo custo.

Este método é baseado na oxidação do peróxido de hidrogênio, em solução ácida, pelo permanganato, com a formação de O₂ por meio da seguinte reação:



2.7.1.2. MÉTODOS MAIS FREQUENTES PARA ANÁLISE DO RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Observou-se durante a pesquisa bibliográfica a escassez de métodos desenvolvidos para a determinação do residual de peróxido de hidrogênio. Os métodos encontrados foram:

☆ método espectrofotométrico descrito em MASSCHELEIN (1982), no qual o peróxido de hidrogênio adicionado em uma solução concentrada de bicarbonato contendo cobalto, desenvolve coloração esverdeada com absorção máxima da radiação ultravioleta no comprimento de onda de 260 nm e

☆ método espectrofotométrico descrito no manual da HACH.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PROGRAMAÇÃO DO TRABALHO EXPERIMENTAL

A investigação experimental foi dividida em seis etapas, conforme ilustra a Tabela 08.

Tabela 08 - Etapas e objetivos da investigação experimental

ETAPAS	OBJETIVOS
1: Caracterização da indústria Têxtil CAFI	Descrição do processo produtivo e do tratamento da estação de tratamento de efluentes (ETE); caracterização qualitativa e quantitativa do efluente bruto; ensaios de flotação do efluente bruto
2: Desenvolvimento do conjunto piloto de oxidação	Descrição da instalação e operação do conjunto piloto utilizado nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3
3: Ensaio de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI	Determinação da produção total do gerador de ozônio, referente aos tempos de aplicação estabelecidos e por conseguinte das dosagens de ozônio utilizadas em cada tempo de aplicação Verificar: - tempos de aplicação de O_3 mais eficientes na oxidação do efluente para cada valor de pH estabelecido - influência do pH nas reações de oxidação - tempos de aplicação para o efluente com pH 7, que apresentaram melhores resultados na remoção de DQO e Cor Verdadeira, para ser utilizado na etapa 5
3.1. Ensaio de oxidação do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI, com dosagens elevadas de ozônio	Verificar: - influência de dosagens elevadas de ozônio, compreendidas entre 50 e 100 mg/L, na oxidação do efluente com valores de pH iguais a 7 e 12 - influência do pH nas reações de oxidação

continuação ⇒

Tabela 08 - Etapas e objetivos da investigação experimental (continuação)

ETAPAS	OBJETIVOS
4: Ensaio de oxidação com H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI	Determinação da concentração de H_2O_2 a ser utilizada nas relações H_2O_2/O_3 , referentes aos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos. Verificar: - tempos de aplicação de O_3 mais eficientes para relação H_2O_2/O_3 na oxidação do efluente, para cada valor de pH adotado - influência do pH nas reações de oxidação - tempos de aplicação de ozônio nas relações H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 7, que apresentaram melhores resultados na remoção de DQO e Cor Verdadeira, para ser utilizado na etapa 5
5: Ensaio de biodegradabilidade do efluente oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3	Verificar a influência do O_3 e H_2O_2/O_3 na biodegradabilidade do efluente
6: Ensaio de oxidação do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI, com O_3 e H_2O_2/O_3	Verificar a eficiência da oxidação do efluente final, com O_3 e H_2O_2/O_3 nos tempos de aplicação iguais a 50% dos utilizados nas etapas 3 e 4

Os métodos e equipamentos utilizados nas análises dos parâmetros dos ensaios físico-químicos de cada etapa da investigação experimental podem ser observados na Tabela 09. Todas as amostras para as análises laboratoriais foram preservadas de acordo com o Guia de coleta e preservação de amostras de água (CETESB, 1987).

Tabela 09 - Divisão dos parâmetros analisados conforme o método das análises e exames utilizados em cada etapa da investigação experimental

PARÂMETROS	MÉTODO
DQO	espectrofotométrico, com refluxo fechado, utilizando o digestor HACH-COD e o espectrofotômetro DR 2000 (HACH) no comprimento de onda de 620 nm. Metodologia descrita no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed)
DBO	descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed)
ST; STV; STF	gravimétrico de acordo com a metodologia descrita no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed)
SST; SSV; SSF	gravimétrico conforme descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed), com o emprego de membrana de fibra de vidro GF52c, Ø 47 mm, abertura 1,2 µm, marca SCHLEICHER & SCHÜLL.
SDT:SDV:SDF	diferença entre os resultados de sólidos totais e sólidos suspensos.
pH	potenciométrico, conforme descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed) com a utilização do pHmetro modelo prodelo PBL
Absorbância	espectrofotométrico com a utilização do espectrofotômetro marca HACH, modelo DR 4000
Cor Verdadeira	espectrofotométrico descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed) com a utilização dos espectrofotômetros, marca HACH, modelos DR 2000 e DR 4000 para leitura no comprimento de onda de 455 nm
Alcalinidade	titulométrico descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed) com a utilização do pHmetro modelo prodelo PBL
Nitrogênio Total	titulométrico Macro-Kjeldahl descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed)
Fósforo Total	determinação colorimétrica-método do ácido ascórbico descrito em Menzel & Valaro (1964).
Exames microscópicos	microscópico com a utilização do fotomicroscópio óptico OLYMPUS, modelo BH-2
Oxigênio dissolvido	determinação direta com a utilização de oxímetro
Temperatura	termométrico com a utilização de termômetro de mercúrio

Tabela 09 - Divisão dos parâmetros analisados conforme o método das análises e exames utilizados em cada etapa da investigação experimental (continuação)

PARÂMETROS	MÉTODO
Produção do gerador de ozônio	iodométrico descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1985 (16ª ed) e segundo MATTEO (1992)
Determinação de "off-gas"	iodométrico descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1985 (16ª ed) e segundo MATTEO (1992)
Residual de ozônio na fase líquida	método DPD descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed)
Determinação da concentração da solução comercial de H ₂ O ₂	titulométrico do permanganato de potássio descrito em OHLWEILER (1974)

3.2. - ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

Esta etapa teve como objetivo promover o conhecimento geral da indústria e uma análise mais detalhada dos processos de produção, principalmente o tingimento, o maior responsável pelas emissões de efluentes líquidos com elevada cor, bem como realizar a caracterização preliminar quantitativa e qualitativa do efluente bruto, ou seja, o que tem acesso ao sistema de tratamento. Para tanto visitas frequentes foram feitas à indústria no mês de janeiro e fevereiro de 1998.

3.2.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO

A descrição do processo produtivo foi feita pela coleta das seguintes informações :

☆ dados relativos ao processo industrial, no qual estão incluídos descrição e fluxogramas do processo, bem como a matéria prima e os produtos químicos utilizados e

☆ descrição do processo de tratamento do efluente, com identificação dos pontos de geração e de coleta

3.2.2. CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO EFLUENTE BRUTO

A caracterização preliminar quantitativa e qualitativa do efluente bruto foi realizada adotando os seguintes procedimentos:

☆ medição da vazão do efluente enviado ao sistema de tratamento. Isto foi feito com o objetivo de verificar a ocorrência ou não de oscilações abruptas da vazão do efluente que poderiam interferir no tratamento e

☆ caracterização físico-química do efluente bruto com o objetivo de verificar a ocorrência ou não de variações que poderiam interferir no tratamento. Para tanto, foi feita a coleta do efluente bruto na entrada do tanque de equalização (ponto A-Figura 19), o qual foi submetido às seguintes análises laboratoriais:

- ☆ DQO
- ☆ pH
- ☆ ST
- ☆ SST
- ☆ SSV

3.2.3. ENSAIOS LABORATORIAIS DE COAGULAÇÃO SEGUIDOS DE FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

Os ensaios de coagulação/floculação foram feitos com o objetivo de estudar as condições ótimas deste processo, visando a flotação. Para tanto a amostra de efluente foi previamente coagulada com a utilização de um aparelho convencional de *Jar-test* e depois floculada e flotada no equipamento de floculação-flotação em escala de laboratório (flotateste), desenvolvido por REALI (1994).

3.2.3.1. DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO EM ESCALA DE LABORATÓRIO (FLOTATESTE)

Este equipamento pode ser observado na Figura 10. Foi composto por quatro vasos cilíndricos independentes entre si e interligados à uma câmara de saturação sem recheio. Cada vaso possuía 60 mm de diâmetro interno, 750 mm de altura, 5 mm de parede de acrílico e capacidade útil de 2,1L.

Para efetuar a floculação, cada vaso possuía misturador próprio (tipo eixo vertical, paletas paralelas ao eixo, dois braços e uma paleta por braço) impulsionado por meio de um conjunto moto-redutor e ligado a um regulador de tensão para controle da energia fornecida para a floculação (rotação do misturador).

Para efetuar a flotação, cada vaso foi interligado à uma câmara de saturação construída a partir de tubo acrílico com 6 mm de espessura de parede, 75 mm de diâmetro interno, 900 mm de altura e 3 litros de volume útil. Para sua operação e controle, a câmara de saturação possuía manômetro, válvula de segurança, entrada de ar comprimido e entrada de água proveniente da rede de abastecimento público. O ar comprimido foi fornecido por compressor de ar marca Shultz, modelo MSI-2.6 VL40, C56 JZ, ½ CV, 850 rpm. A entrada da água saturada nos vasos de flotação foi controlada por registros de agulha.

Para coleta da amostra líquida, cada vaso possuía pequenos orifícios ao longo de sua altura nos quais foram colocados mangueiras de silicone com comprimento de aproximadamente 5,0 cm e diâmetro igual a 2 mm, contendo uma seringa na sua extremidade para fechar a mangueira. Posteriormente, a seringa foi substituída por pinça.

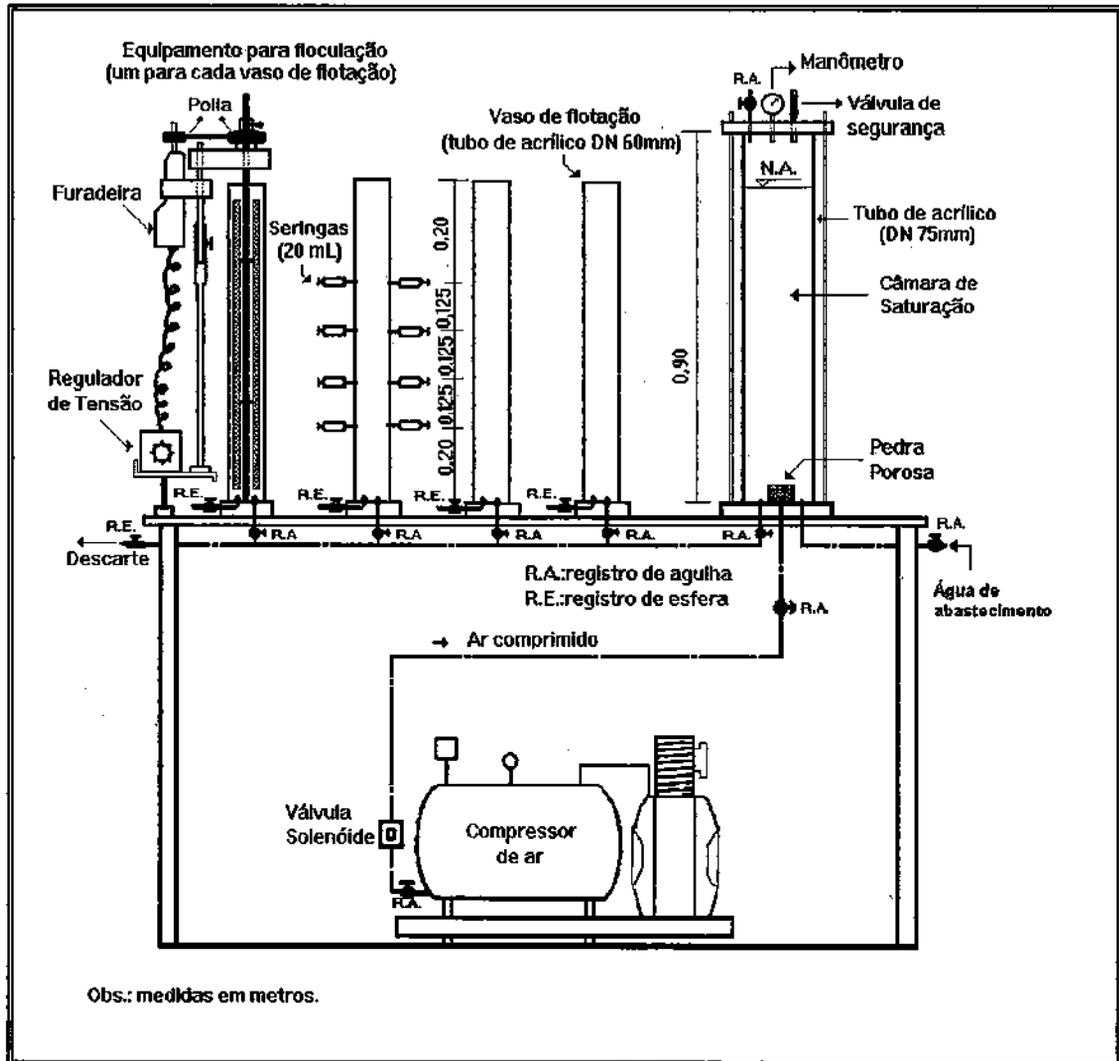


Figura 10 - Esquema geral do equipamento de floculação-flotação em escala de laboratório (flotateste)

Fonte: REALI (1994).

3.2.3.2. PROCEDIMENTOS ADOTADOS PARA OS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-FLOTAÇÃO

O efluente foi coletado na entrada do tanque de equalização (Ponto A, Figura 19). A amostra do efluente bruto foi primeiramente submetida à variação de pH (6, 7, 8 e 12), os quais serão utilizados nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 (etapas 3 e 4), e então realizado o processo de coagulação. Neste processo, a mistura rápida do efluente foi efetuada com o emprego do aparelho *Jar-test* convencional. A seguir, a amostra coagulada foi enviada para o Flotateste para submetê-la à floculação e flotação.

Nos ensaios de coagulação-floculação-flotação, em escala de laboratório, foram mantidos constantes os seguintes parâmetros:

- ☆ tempo de mistura rápida: 2 minutos
- ☆ gradiente de mistura rápida: 400 s^{-1}
- ☆ tempo de floculação: 10 minutos
- ☆ gradiente de floculação: 50 s^{-1}
- ☆ dosagem de polímero catiônico: 0,2 mg/L
- ☆ velocidades de flotação (cm/min): 4,86; 10,42 e 20,83
- ☆ razão de recirculação da água pressurizada: 18%
- ☆ pressão na câmara de saturação: $450\text{ kPa} \pm 10$

As variáveis investigadas foram:

- ☆ pH do efluente: 6; 7; 8 e 12
- ☆ dosagens de coagulante para cada pH adotado: 10; 30; 50; 100 e 200 mg/L

Os parâmetros de avaliação dos ensaios de flotação foram DQO e SST.

Após correção de pH e realizada a coagulação, volume de 1700 mL de efluente era enviado para cada um dos jarros de floculação-flotação (aparelho de flotateste) e floculado por tempo de 10 minutos num gradiente de 50 s^{-1} . Após a floculação, retirava-se as paletas dos jarros de floculação-flotação, e iniciava-se a flotação. Para tanto, os registros de agulha eram abertos para entrada de água

pressurizada na razão de 18%, que corresponde a volume de 306 mL ($1700 \text{ mL} * 0,18 = 306 \text{ mL}$), atingindo volume total, portanto, de aproximadamente 2L. A pressão na câmara de saturação era mantida por volta de $450 \text{ kPa} \pm 10$.

Atingido o volume de 2L nos jarros de floculação-flotação, fechava-se os registros de agulha e iniciava a contagem dos tempos de flotação, correspondentes às velocidades pré-estabelecidas, para a coleta das amostras flotadas. As amostras tomadas ao longo dos tempos de velocidades de flotação foram coletadas sempre a mesma altura e igual a 20,0 cm da base dos jarros de flotação.

Assim, para velocidade de flotação $V1 = 4,86 \text{ cm/min}$

$$T = \Delta S / V1 \Rightarrow T = 20 \text{ cm} / 4,86 \text{ cm/min} \Rightarrow T = 20 \text{ cm} * \frac{1 \text{ min}}{4,86} \Rightarrow T = 4,12 \text{ min}$$

$$T = 4,12 \text{ min} = 4 \text{ min} + 0,12 \text{ min} \Rightarrow \boxed{T = 4 \text{ min} + 7 \text{ seg}}$$

para velocidade de flotação $V2 = 10,42 \text{ cm/min}$

$$T = \Delta S / V3 \Rightarrow T = 20 \text{ cm} / 10,42 \text{ cm/min} \Rightarrow T = 20 \text{ cm} * \frac{1 \text{ min}}{10,42 \text{ cm}} \Rightarrow T = 1,92 \text{ min}$$

$$T = 1,92 \text{ min} = 1 \text{ min} + 0,92 \text{ min} \Rightarrow \boxed{T = 1 \text{ min} + 55 \text{ seg}}$$

para velocidade de flotação $V3 = 20,83 \text{ cm/min}$

$$T = \Delta S / V3 \Rightarrow T = 20 \text{ cm} / 20,83 \text{ cm/min} \Rightarrow T = 20 \text{ cm} * \frac{1 \text{ min}}{20,83 \text{ cm}} \Rightarrow T = 0,96 \text{ min}$$

$$\text{ou } \boxed{T = 58 \text{ segundos}}$$

Ordenando os tempos de coleta, tem-se:

1ª coleta - $T = 58 \text{ segundos}$ ($V3$)

2ª coleta - $T = 1 \text{ min } 55 \text{ seg}$ ($V2$)

3ª coleta - $T = 4 \text{ min } 7 \text{ seg}$ ($V1$)

A escolha dos valores dos parâmetros mantidos constantes (tempo e gradiente de mistura rápida, tempo e gradiente de floculação, velocidades de flotação, razão de recirculação da água pressurizada e pressão na câmara de saturação) foram realizadas mediante os resultados de trabalhos desenvolvidos no Flotatest, de autoria de REALI (1991, 1994) e orientados. Estes trabalhos determinaram os valores ótimos de tais parâmetros para os ensaios de coagulação-floculação-flotação, utilizando o equipamento em questão .

3.2.3.3. PRODUTOS QUÍMICOS EMPREGADOS

A variação do pH do efluente foi efetuada com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, ambos do tipo comercial.

O coagulante utilizado foi o sulfato ferroso e o polímero foi catiônico.

3.3. - ETAPA 2 - DESENVOLVIMENTO DO CONJUNTO PILOTO DE OXIDAÇÃO

3.3.1. DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO DO CONJUNTO PILOTO DE OXIDAÇÃO

O conjunto piloto utilizado para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 está representado na Figura 11. Foi desenvolvido no Laboratório de Instalações Hidráulicas do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP. Ele foi composto de: (1) unidade geradora de ozônio; (2) tubo de PVC que recebe o gás proveniente do gerador e faz a sua distribuição para as câmaras (3); (3) câmaras de contato receptoras do gás ozônio proveniente da unidade geradora; (4) câmaras receptoras do excesso de gás ozônio ("off-gas"), proveniente das câmaras (3); (5) tubo de PVC que recebe o gás ozônio proveniente das câmaras (4); (6) coluna de destruição do excesso do gás ozônio proveniente da unidade geradora (1) e das câmaras (4).

O gerador de ozônio utilizado, ilustrado na Figura 01 (Apêndice I), da marca Qualid'or, modelo laboratório, tem capacidade de produção de 8 g O_3 /h, a concentração de 20 g/m³ - 2%. O aparelho apresenta dimensões de 50 cm x 50 cm x 30 cm e pesa aproximadamente 40 kg. A sua operação é realizada automática ou

manualmente, com pressão positiva ou negativa. Em caso de pressão positiva a vazão máxima de ozônio produzida é igual a 12 L/min e a pressão máxima é de 40 kPa. Quando operado em pressão negativa, a vazão máxima de ozônio produzida é igual a 10 L/min. Ele é dotado de um compressor de 100W, e um secador de ar também de 100W, que trabalha de 2-3 °C (pressão positiva) ou a -30°C (pressão negativa). O sistema de refrigeração do pressurizador é composto de uma serpentina mergulhada em água resfriada a 4 °C. A Figura 01 (Apêndice I) ilustra também o sistema de refrigeração.

O aparelho ozonizador apresenta dispositivo de segurança dotado de válvula de regulagem de pressão pré-ajustada e termostato incorporado na câmara geradora de ozônio. Ele desliga automaticamente à temperatura de 42°C.

Além disso, ele pode ser operado no módulo normal, mínimo ou máximo em relação à quantidade de ozônio que se deseja produzir.

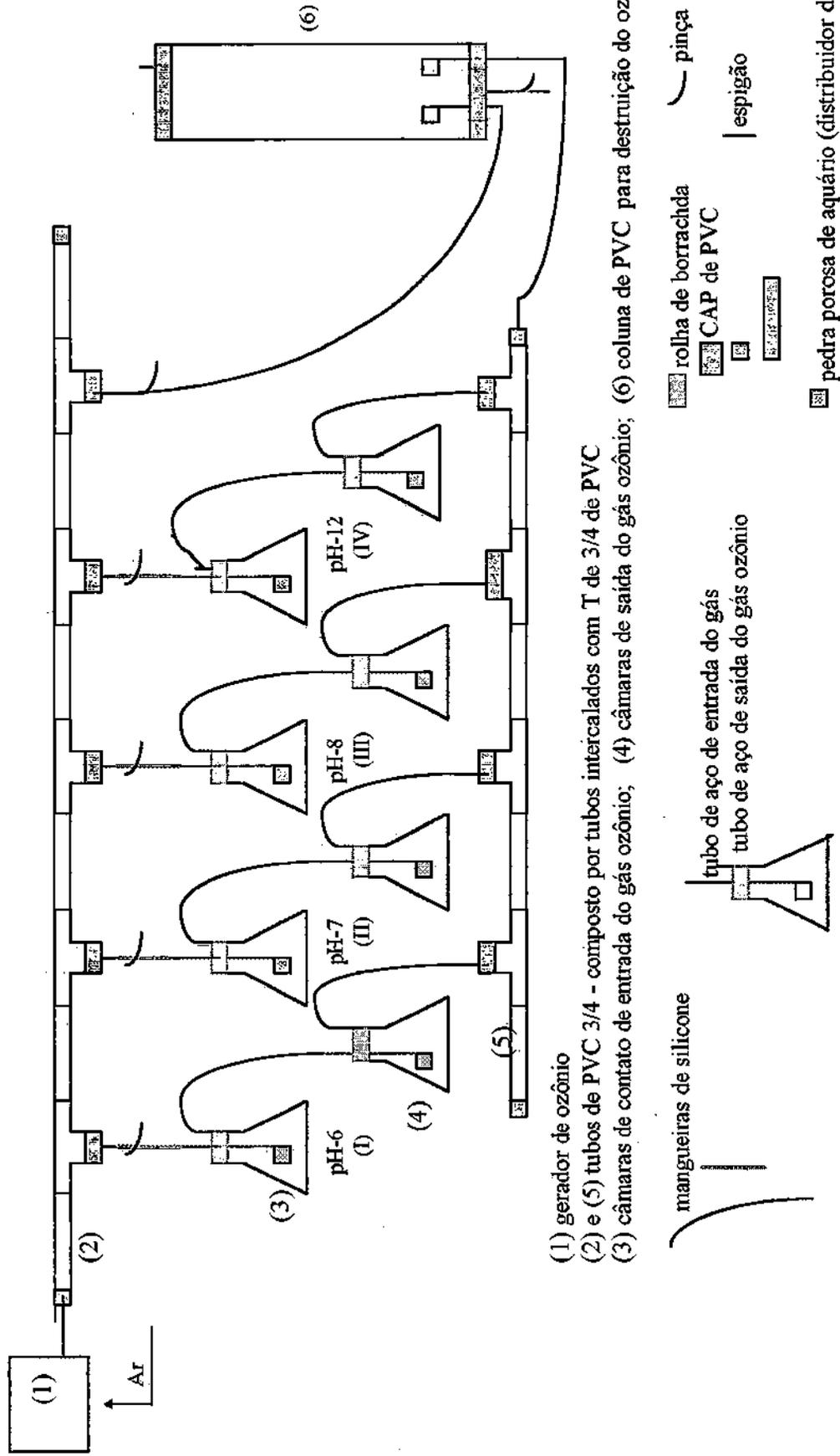


Figura 11: Esquema geral do conjunto piloto de oxidação

(X)

Como pode ser observado na Figura 01 (Apêndice I), a unidade de refrigeração do ar que fornecia o oxigênio para o gerador de ozônio, possuía dispositivo para controlar a entrada de ar. Ao abrir este dispositivo, quantidade maior de ar saía da unidade refrigeradora e portanto quantidade menor era enviada para o gerador de ozônio. Fenômeno inverso ocorria caso o dispositivo fosse mantido fechado.

De acordo com a Figura 11, o gás ozônio proveniente do gerador (1) foi transferido para o tubo de PVC (2), por meio de mangueira de silicone. Esta mangueira apresentava válvula reguladora da vazão de gás (Q) que saía do gerador de ozônio. A vazão de gás proveniente do gerador de ozônio não foi determinada, pois não foi possível adquirir rotâmetro. Desta maneira, não foi determinada a vazão de gás afluente à cada câmara de contato (3).

O tubo (2) foi construído com tubos de PVC de 3/4 de polegada de diâmetro, intercalados com 5 conexões T de PVC de 3/4 de polegada de diâmetro. Em ambas as suas extremidades colocou-se CAP cola com 3/4 de polegada de diâmetro, um com adaptador para mangueira para receber o gás do gerador, e o outro, sem adaptador, para fechar o tubo e não permitir o escape do gás.

Na base das conexões T foi colocado CAP cola de PVC de 3/4 de polegada de diâmetro, com adaptador para mangueira, para a conexão das mangueiras com as câmaras (3). O último T transportava o excesso de gás proveniente da unidade geradora, por meio de mangueira, para a base da coluna (6).

As câmaras de contato (3) foram compostas por 4 erlenmeyers de vidro com capacidade individual de 2 L. No topo dos mesmos foram colocadas rolhas de borracha, as quais foram perfuradas com dois tubos de aço, um para entrada e outro para a saída do gás ozônio. O tubo para a entrada de gás foi conectado com o tubo de PVC (2), e o de saída do excesso de gás com as câmaras (4), ambos, por meio de mangueiras de silicone.

Foram utilizadas 4 câmaras de contato (3), para corresponder à variação de pH do efluente, nos ensaios das etapas 3 e 4. Como foram utilizados 4 valores de pH, cada câmara correspondia a um determinado pH.

As mangueiras que conectavam o tubo de PVC (2) com as câmaras (3) e com a coluna (6) eram providas de pinças para o controle de gás afluente conforme os tempos de aplicação de ozônio pré-estabelecidos.

A distribuição do gás ozônio nas câmaras (3) e (4) foi feita por meio de pedras porosas de aquário, conectadas na base dos tubos de aço de entrada.

As câmaras (4) foram compostas por 4 erlenmeyers de vidro com capacidade individual de 2 L. Elas foram utilizadas para a medição do excesso de gás ozônio ("off-gas") proveniente das câmaras (3). Os materiais utilizados para estas câmaras são idênticos aos das câmaras (3). Os tubos de aço de saída do gás das câmaras (4) foram conectados com o tubo de PVC (5) por meio de mangueiras de silicone.

O tubo de PVC (5) foi construído com tubos de 3/4 de polegada de diâmetro intercalados com 4 conexões T de PVC de 3/4 de polegada de diâmetro.

Na base das conexões T foi colocado CAP cola de PVC com 3/4 de polegada de diâmetro, com adaptador para mangueira, para a conexão das mangueiras com as câmaras (4). Em ambas as extremidades do tubo (5) foram colocados CAP cola. Um para fechar o tubo e não permitir o escape do gás, e o outro, com adaptador para mangueira, para conexão da mangueira transportadora do excesso de gás proveniente das câmaras (4) para a base da coluna (6).

A coluna (6) era a coluna de destruição do excesso de gás ozônio proveniente da unidade geradora (1) e das câmaras (4). Ela foi construída de PVC com diâmetro de 75 mm e altura de 1,5 m. No topo da mesma foi colocado um CAP cola e um CAP rosca, ambos de PVC com diâmetro de 75 mm, para troca da solução de KI 2%. No CAP rosca foi colocado adaptador para mangueira para saída do gás ozônio, que não foi destruído pela solução de iodeto de potássio (KI) presente na coluna. Na base da coluna foi colocado CAP cola com diâmetro de 75 mm, o qual era provido de dois adaptadores para mangueira para entrada do gás ozônio proveniente do tubo (2) e do tubo (5), e uma saída para descarte da solução.

3.3.2. PROCEDIMENTO DE TRABALHO

A operação do equipamento gerador de ozônio foi feita com fechamento total do dispositivo regulador de entrada de ar da unidade de refrigeração, e com abertura total da válvula reguladora da saída de gás ozônio do gerador. Ele foi operado também no módulo normal com pressão positiva.

O gás ozônio proveniente da unidade geradora, foi transportado para as câmaras (3), por meio dos tubos (2), por tempo de aplicação pré-estabelecido para cada etapa do trabalho. O excesso de gás proveniente das câmaras (3) foi enviado para as câmaras (4), e para a coluna (6).

Ao se atingir o tempo de aplicação, as pinças das mangueiras que vão para as câmaras (3) foram fechadas e a pinça da mangueira que transporta o gás para a coluna (6) foi aberta. Desta maneira, o excedente de gás ozônio não capturado nas câmaras (4) foi capturado na coluna 6.

Estes procedimentos foram adotados tanto para a avaliação da produção da unidade geradora de ozônio (item 3.4.1.), quanto para os ensaios de oxidação com o efluente (itens 3.4.3; 3.5.2; 3.6; 3.7.).

As câmaras (3) e (4) foram utilizadas tanto para a determinação da produção total do aparelho gerador de ozônio, quanto para os ensaios de oxidação do efluente com O_3 e H_2O_2/O_3 .

Nos ensaios para a determinação da produção total do aparelho ozonizador, as câmaras 3 e 4 continham, cada uma, volume de 1L de solução KI 2%.

Já para os ensaios de oxidação com o efluente, as câmaras 3 continham cada uma, volume de 1L do efluente, enquanto as câmaras (4) continham cada, 1L de solução KI 2%.

A coluna de destruição de ozônio (6) continha 2 L de solução KI 2%.

É importante dizer que no início de cada ensaio de oxidação tanto nas etapas 3 e 4 e 6, a produção do aparelho foi determinada para todos tempos de aplicação de ozônio, com o objetivo de verificar se as dosagens aplicadas às câmaras de contato eram semelhantes às encontradas quando da calibração do aparelho (item 3.4.1), as

quais foram utilizadas nos ensaios de oxidação. Este procedimento foi adotado com a finalidade de se obter melhor confiabilidade nos resultados.

O mesmo comportamento foi adotado para o efluente oxidado na etapa 5, com o tempo de aplicação de ozônio que apresentou o melhor resultado de remoção de DQO e Cor Verdadeira, conforme será explicado no item 3.6.

3.4. - ETAPA 3- ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO DO EFLUENTE FLOTADO DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

3.4.1. DETERMINAÇÃO DA PRODUÇÃO DO APARELHO

Nesta etapa foram efetuados vários ensaios com o aparelho de ozonização para determinar a produção de ozônio na fase gasosa e conseqüentemente a capacidade de produção total do aparelho. Assim, o cálculo da produção total do gerador de ozônio engloba a quantidade deste gás que é enviada para a câmara de contato (dosagem de entrada), somando-se com a que sai da mesma (dosagem de saída, ou "off-gas"), após determinado tempo de contato.

A unidade experimental foi composta por 4 erlenmeyers ou câmaras de contato, conforme mostrado a Figura 11 (item 3.3.1), mas a produção total do aparelho ozonizador foi determinada apenas para uma única câmara de contato. As demais foram mantidas fechadas. As dosagens encontradas neste erlenmeyer, em cada tempo de aplicação estabelecido, foram então divididas por 4 para se determinar as dosagens aplicadas em cada câmara de contato.

As dosagens de ozônio determinadas no cálculo da produção total do aparelho, correspondem às aplicadas nas câmaras de contato, nos ensaios de oxidação do efluente com O_3 e H_2O_2/O_3 , para os respectivos tempos de aplicação estabelecidos no item 3.4.3., quais sejam: 2; 5; 10; 15 e 20 minutos.

3.4.1.1. METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO APLICADA ÀS CÂMARAS DE CONTATO

O método utilizado para a determinação da produção do gerador de ozônio foi o iodométrico, descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1985, 16ª edição).

As equações utilizadas para o cálculo da produção do aparelho e dosagem de ozônio afluente às câmaras de contato, bem como para o excesso de gás ("off-gas") e concentração do mesmo, foram baseadas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1985, 16ª edição) e em MATTEO (1992).

A) DETERMINAÇÃO DA PRODUÇÃO

Procedimento:

I - Na câmara de contato I foi adicionado volume de 1 L de solução de iodeto de potássio (KI) 2%. Após pré-aquecimento do gerador de ozônio, o gás ozônio foi transferido para à câmara de contato, deixando borbulhar conforme os tempos de aplicação mencionados anteriormente (2; 5; 10; 15 e 20 minutos).

II - Após ser atingido os tempos de aplicação, coletou-se amostra de 200 mL, fixada com 4 mL de solução de ácido sulfúrico 1N.

III - A amostra foi titulada com solução de tiosulfato de sódio 0,025N até a mesma adquirir cor amarelo palha. Adicionou-se, então, aproximadamente 2 mL de solução indicadora de amido, conferindo à amostra coloração marrom escura. A titulação foi completada até a amostra tornar-se incolor, sendo o volume de tiosulfato anotado e aplicado na equação para o cálculo da dosagem de ozônio.

B) CÁLCULO DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO (g O₃/h)

A produção do aparelho foi calculada segundo a equação descrita em MATTEO (1992).

$$P = (N_T * \Delta V_T * F_c * 24000 * \text{Vol de KI} * 60) / (\text{Vol} * 1000 * T) \quad (42)$$

$$P = (N_T * \Delta V_T * F_c * 1440 * \text{Vol de KI}) / (\text{Vol} * T) \quad (43)$$

P: produção de ozônio (g O₃/h)

N_T: normalidade do tiosulfato de sódio

ΔV_T: Vf - Vb

Vf: volume de tiosulfato consumido na titulação da amostra (mL)

Vb: volume de tiosulfato consumido na titulação do branco (mL)

Fc: fator de correção do tiosulfato

Vol KI: volume, em litros, da solução de iodeto de potássio 2% (KI) utilizado na câmara de contato (l L)

Vol: volume da amostra coletada para a titulação (200 mL)

T: tempo de aplicação de ozônio nas câmaras de contato (minuto)

C) CÁLCULO PARA A DOSAGEM DE OZÔNIO APLICADA NA CÂMARA DE CONTATO (mg/L)

$$O_A = P * 1000 * T / \text{Vol KI} * 60 \quad (44)$$

$$O_A = 100 * P * T / \text{Vol KI} * 6 \quad (45)$$

O_A: dosagem de ozônio (mg/L)

P: produção de ozônio (g/h)

T: tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (minuto)

Vol KI: volume, em litros, da solução de iodeto de potássio 2% (KI) utilizado na câmara de contato (l L)

3.4.1.2. METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DO EXCESSO DE GÁS OZÔNIO, "OFF-GAS"

A metodologia utilizada para a determinação do excesso de gás ozônio procedente das câmaras de contato, foi efetuada pelo mesmo procedimento utilizado na produção.

A) DETERMINAÇÃO DO "OFF-GAS"

Procedimento:

As fases I, II e III, são semelhantes ao método de determinação da produção de ozônio (item 3.4.1.1 a). Os frascos de "off-gas" (câmaras 4), são os recipientes que recebem o ozônio proveniente das câmaras de contato.

B) CÁLCULO DO EXCESSO DE GÁS (g O₃/h)

$$\text{OFF} = (N_T * \Delta V_T * F_c * 24000 * \text{Vol de KI} * 60) / (\text{Vol} * 1000 * T) \quad (46)$$

$$\text{OFF} = (N_T * \Delta V_T * F_c * 1440 * \text{Vol de KI}) / (\text{Vol} * T) \quad (47)$$

OFF: excesso de gás ozônio (g O₃/h)

N_T: normalidade do tiosulfato de sódio

ΔV_T: V_f - V_b

V_f: volume de tiosulfato consumido na titulação da amostra (mL)

V_b: volume de tiosulfato consumido na titulação do branco (mL)

F_c: fator de correção do tiosulfato

Vol KI: volume, em litros, da solução de iodeto de potássio (KI) utilizado no frasco de "off-gas" (1 L)

Vol: volume da amostra coletada para a titulação (200 mL)

T: tempo de aplicação de ozônio nas câmaras de contato (minuto)

**C) CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DO EXCESSO DE OZÔNIO LIBERADA PELA
CÂMARA DE CONTATO (mg/L), OFF_L**

$$OFF_L = OFF * 1000 * T / Vol KI * 60 \quad (48)$$

$$OFF_L = OFF * 100 * T / Vol KI * 6 \quad (49)$$

OFF_L : dosagem do "off-gas" (mg/L)

OFF: "off-gas" (g/h)

T: tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (minuto)

Vol KI: volume, em litros, da solução de KI 2% utilizado na câmara (1L)

3.4.2. METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DO RESIDUAL DE OZÔNIO

não determinou

Para a determinação do residual de ozônio no efluente foi utilizada, primeiramente, o método empregado para a determinação do residual de cloro na água descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1995). Optou-se por este método, pela sua simplicidade, baixo custo e por ser semelhante ao método iodométrico utilizado para a determinação do ozônio na fase gasosa. Para se obter a dosagem de ozônio ao invés da de cloro, basta multiplicar a fórmula para o cálculo desta última, por 0,68, ou seja, pela correção do $O_3/Cl_2 = 48/71$. Entretanto, a elevada cor azul do efluente coletado na saída do flotor interferiu com este método, tornando inviável o seu emprego.

Posteriormente foi adquirido o Dulcotest Photometer DT 11 da Prominent, e o residual de ozônio na fase líquida foi determinado pelo método DPD. Entretanto a elevada cor azul do efluente interferiu, novamente, com o método impossibilitando a utilização do mesmo nas etapas 3 e 4. Na etapa 6, foi possível o emprego deste método, pois o efluente oxidado foi o efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI, o qual apresentava cor verde claro que não interferiu com o método.

3.4.3. ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO

Para esta fase do trabalho o efluente foi coletado na saída do flotor (ponto B, Figura 19). A amostra de efluente pode ser observada na Figura 02 (Apêndice I) 13. A frequência de amostragem estabelecida foi de uma vez por semana. Como o efluente era proveniente de indústria e como em indústrias o processo de produção não é uniforme, ocorrendo vários fatores intervenientes a este processo, como interrupção no funcionamento das máquinas por problemas operacionais, pela inspeção final do rolo de urdume tingido, entre outros, não foi possível fixar um dia da semana para a coleta do efluente, sendo o mesmo coletado às terças, quartas ou quintas-feiras.

Nos ensaios de oxidação foram fixados diferentes tempos de aplicação (2, 5, 10, 15 e 20 minutos) e portanto diferentes dosagens aplicadas de ozônio, variando o pH do efluente (6,0; 7,0; 8,0 e 12), para cada tempo de aplicação de ozônio estabelecido. As dosagens do oxidante aplicadas às câmaras de contato foram correspondentes à soma das dosagens de entrada e saída obtidas com a determinação da produção total do aparelho ozonizador, conforme descrito no item 3.4.1. Os ensaios foram realizados em batelada, sendo o tempo de aplicação de ozônio igual ao tempo de contato. A operação da instalação piloto de oxidação foi feita conforme descrito no item 3.3.2. Em cada câmara (3) foi introduzido o efluente com o pH previamente ajustado.

Após oxidação, o efluente homogeneizado, ou seja, agitado manualmente, foi submetido às seguintes análises laboratoriais:

- ☆ DQO;
- ☆ ST, STV, STF;
- ☆ SST, SSV, SSF;
- ☆ SDT, SDV, SDF;
- ☆ Cor Verdadeira e
- ☆ Alcalinidade

Foi determinada cor verdadeira ao invés de cor aparente devido à elevada concentração de sólidos totais apresentada pelo efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.

A variação do pH do efluente foi efetuada pela adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, ambos do tipo comercial.

Como o ozônio reage rapidamente com às moléculas corantes, para melhor confiabilidade dos resultados, as análises laboratoriais dos parâmetros de avaliação foram realizadas logo após o término da oxidação.

Os tempos de aplicação de ozônio para o efluente com pH 7 que resultaram em melhores eficiências de oxidação em relação à remoção de DQO e Cor Verdadeira, foram selecionados para estudo de biodegradabilidade.

A Figura 12 demonstra o esquema dos ensaios de oxidação.

3.4.3.1. BALANÇO DE MASSA DOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO

O consumo de ozônio na oxidação do efluente era para ser calculado por meio do balanço de massa do sistema, para cada tempo de aplicação adotado, conforme ilustrado:

$$D_c = D_e - D_s - D_r$$

(50)

D_c : dosagem de consumo (mg/L)

D_e : dosagem de entrada ou aplicada (mg/L)

D_s : dosagem saída ou "off-gas" (mg/L)

D_r : dosagem residual (mg/L)

Entretanto, como citado no item 3.4.2., não foi possível determinar o residual de ozônio.

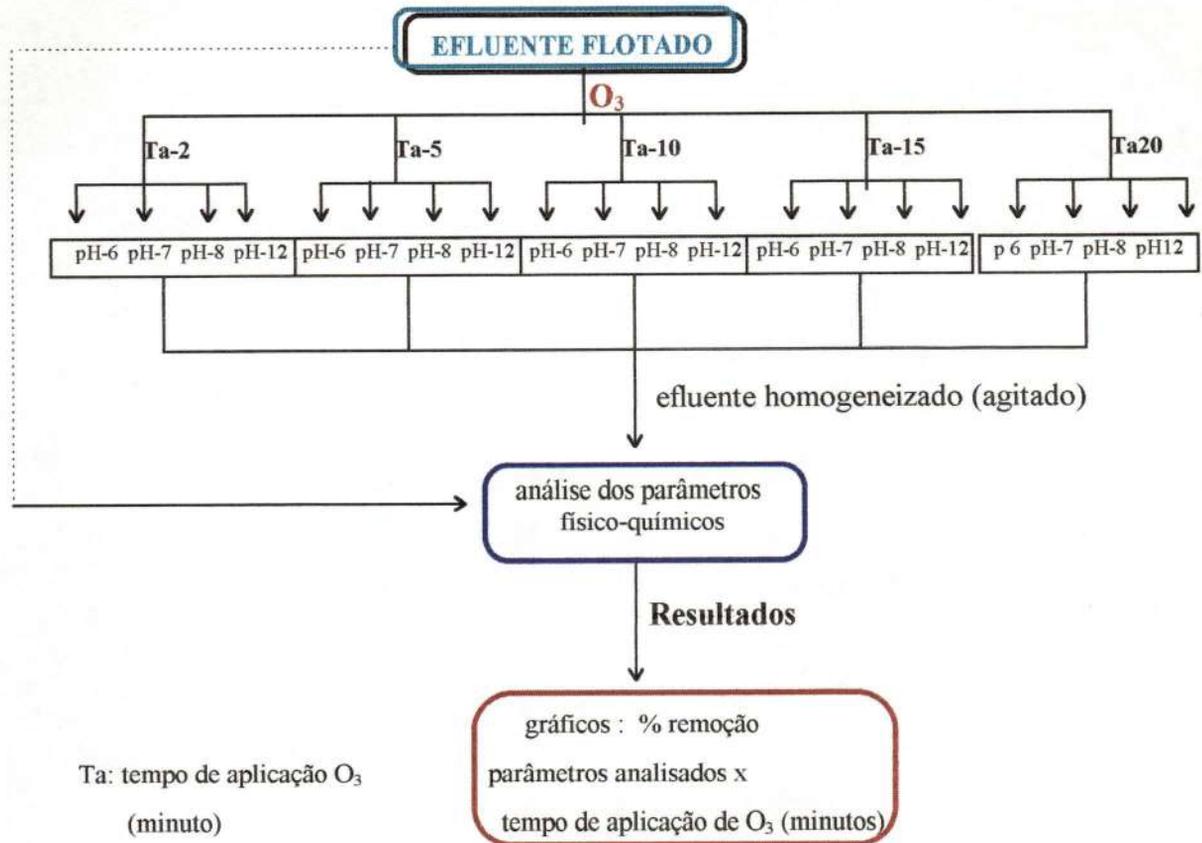


Figura 12 - Fluxograma dos ensaios de oxidação O_3 com do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.

As dosagens de ozônio aplicadas para cada tempo de aplicação podem ser observadas na Tabela 10, as quais foram determinadas mediante os resultados da produção total do aparelho, calculado conforme descrito no item 3.4.1. e representado na Tabela B1 (ANEXO B).

Tabela 10 - Dosagens aplicadas de ozônio em cada câmara de contato, para os respectivos tempos de aplicação estabelecidos nos ensaios de oxidação do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação (min)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)
2	2,2
5	7,0
10	16,1
15	23,4
20	33,2

3.4.4. ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM DOSAGENS ELEVADAS DE OZÔNIO

Com o objetivo de verificar o comportamento do efluente em dosagens elevadas de ozônio, foi realizado nesta etapa, ensaios de oxidação com dosagens entre 50 e 100 mg/L, com pH do efluente igual a 7 e 12.

Como no item anterior (3.4.3.), ao determinar a produção do aparelho ozonizador para o tempo de aplicação de 15 minutos para uma única câmara de contato, encontrou-se dosagem aplicada de ozônio igual a 93,5 mg/L, adotou-se este tempo de aplicação para o presente ensaio. Mediante os resultados obtidos também no item anterior, pode-se observar que a dosagem de 50 mg/L provavelmente deve situar-se entre os tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos. Portanto, escolheu-se o tempo de aplicação de 8 minutos para realizar a determinação da produção do gerador de ozônio e conseqüentemente calcular a dosagem aplicada deste gás na câmara de contato, conforme descrito no item 3.4.1.

Com este tempo de aplicação, encontrou-se dosagem aplicada de ozônio igual a 51,6 mg/L, conforme ilustrado na Tabela B2 (Anexo B).

Assim, o efluente flotado da indústria Têxtil CAFI com pH 7 e 12 foi ozonizado com dosagens de ozônio iguais a 51,6 mg/L e 93,5 mg/L, as quais correspondem aos tempos de aplicação de ozônio, encontrados em uma única câmara de contato, de 8 e 15 minutos, respectivamente.

Após oxidação, o efluente homogeneizado, ou seja, agitado manualmente, e seu sobrenadante após decantação em erlenmeyers, foram submetidos as seguintes análises:

- ☆ DQO;
- ☆ ST, STV, STF;
- ☆ SST, SSV, SSF;
- ☆ SDT, SDV, SDF e
- ☆ Cor Verdadeira;

Apenas o sobrenadante foi enviado para a determinação de absorbância varrendo o comprimento de onda de 200 nm a 500 nm, com objetivo de verificar o ataque do ozônio nas moléculas presentes no efluente.

A variação do pH do efluente foi efetuada pela adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, ambos do tipo comercial.

3.4.4.1. BALANÇO DE MASSA DOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM DOSAGENS ELEVADAS DE OZÔNIO

O consumo de ozônio na oxidação do efluente era para ser calculado por meio do balanço de massa do sistema, para cada tempo de aplicação adotado, conforme ilustrado na equação 50 (item 3.4.3.1). Entretanto não foi possível determinar o residual de ozônio após oxidação, devido à elevada cor azul do efluente, impossibilitando a aplicação do método DPD, utilizado para determinar o residual de ozônio na fase líquida .

3.5. - ETAPA 4 - ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO/OZÔNIO DO EFLUENTE FLOTADO DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

3.5.1. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

3.5.1.1. METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO APLICADA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O método utilizado para a determinação da concentração da solução comercial de peróxido de hidrogênio 30%, foi o método volumétrico do permanganato de potássio descrito em OHLWEILER (1974). A equação usada para o cálculo da concentração de peróxido de hidrogênio provém do balanço da reação do permanganato de potássio com a solução de peróxido de hidrogênio (OHLWEILER, 1974), conforme descrita no item 2.7.1.

$$C_{H_2O_2} = (V_1 * N_1 * 17 * V_2) / (V_3 * V_4) \quad (51)$$

$C_{H_2O_2}$: concentração de H_2O_2 (g/L)

V_1 : volume de solução de permanganato de potássio usada na titulação (mL)

N_1 : normalidade da solução de permanganato de potássio

V_2 : volume de diluição com água destilada (mL)

V_3 : alíquota da solução diluída de H_2O_2 usada na titulação (mL)

V_4 : volume de solução concentrada de H_2O_2 usada para padronização (mL)

17: equivalente-grama da solução de H_2O_2

Adotou-se este procedimento, pois conhecendo-se a concentração da solução comercial de peróxido de hidrogênio e as dosagens aplicadas deste oxidante em cada câmara de contato, para os tempos de aplicação e relações H_2O_2/O_3 , é possível determinar o volume da solução de peróxido de hidrogênio a ser utilizado para cada relação H_2O_2/O_3 : 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 para cada tempo de aplicação de ozônio adotado, os quais são os mesmos da etapa 3 (2; 5; 10; 15 e 20 minutos).

Como os tempos de aplicação de ozônio utilizados são os mesmos da etapa 3, as dosagens aplicadas de ozônio também são as mesmas determinadas na etapa 3. Assim, para determinar as dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio para cada relação H_2O_2/O_3 basta multiplicar as dosagens aplicadas de ozônio encontradas em cada tempo de aplicação pelos coeficientes das relações H_2O_2/O_3 .

Assim, como na etapa 3, no início de cada ensaio de oxidação determinou-se a produção do ozonizador para todos tempos de aplicação para verificar se as dosagens aplicadas de ozônio nas câmaras de contato eram semelhantes às encontradas no item 3.4.1.

Para determinar o volume de peróxido de hidrogênio a ser aplicado em cada relação H_2O_2/O_3 , basta fazer:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad (52)$$

C_1 : concentração da solução comercial de peróxido de hidrogênio (mg/L)

V_1 : volume da solução comercial de peróxido de hidrogênio (mL)

C_2 : concentração de peróxido de hidrogênio a ser aplicada nas câmaras de contato (mg/L)

V_2 : volume do efluente utilizado nas câmaras de contato (L) - 1L

Simplificando tem-se :

$$V_1 = C_2 * 1000 / C_1 \quad (53)$$

3.5.1.2. METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DO RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O método selecionado para a determinação do residual de H_2O_2 foi o descrito no manual da HACH (DR2000).

Entretanto, não foi possível determinar o residual de H_2O_2 , pois não havia reagente disponível no Brasil. Foi solicitada a aquisição, porém não chegou em tempo.

3.5.2. ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO/OZÔNIO

Após a determinação das dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio para cada relação H_2O_2/O_3 : 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 para cada tempo de aplicação adotado (2; 5; 10; 15 e 20 minutos), iniciaram-se os ensaios de oxidação.

O efluente foi então coletado na saída do flotador (Figura 19, ponto B), uma vez por semana, e oxidado para cada relação H_2O_2/O_3 acima estabelecida, seguindo o mesmo procedimento do item 3.3.2.

A Figura 13 demonstra o esquema dos ensaios de oxidação e a Tabela 11 demonstra as dosagens aplicadas de O_3 e H_2O_2 para cada relação H_2O_2/O_3 estabelecida, determinadas mediante os resultados da produção total do gerador de ozônio, já calculado no item 3.4.3. e representado Tabela B1 (Anexo B).

Para determinar as dosagens consumidas de ozônio nas relações H_2O_2/O_3 para cada tempo de aplicação de ozônio estabelecido, realizou-se balanço de massa do sistema para ozônio conforme descrito no item 3.4.3. A dosagem consumida de peróxido de hidrogênio não foi determinada, uma vez que não foi possível mensurar o residual deste oxidante.

Após oxidação, o efluente homogeneizado, ou seja, agitado manualmente, foi submetido às seguintes análises:

- ☆ DQO;
- ☆ ST, STV, STF;
- ☆ SST, SSV, SSF;
- ☆ SDT, SDV, SDF;
- ☆ Cor Verdadeira e
- ☆ Alcalinidade.

A variação do pH do efluente foi efetuada pela adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, ambos do tipo comercial.

3.5.2.1. BALANÇO DE MASSA DOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO/OZÔNIO

Nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 é necessário realizar um balanço de massa para o ozônio e outro para o peróxido de hidrogênio, para calcular o consumo destes oxidantes, conforme explicado nos itens 2.6.3.1; 2.7.1.1. e 3.4.3.

Entretanto, o consumo de ozônio não pôde ser calculado pois a elevada cor azul do efluente interferiu com o método DPD, escolhido para determinar o residual de ozônio na fase líquida. O consumo de peróxido de hidrogênio, também não pôde ser calculado, pois o reagente utilizado no método escolhido não chegou em tempo.

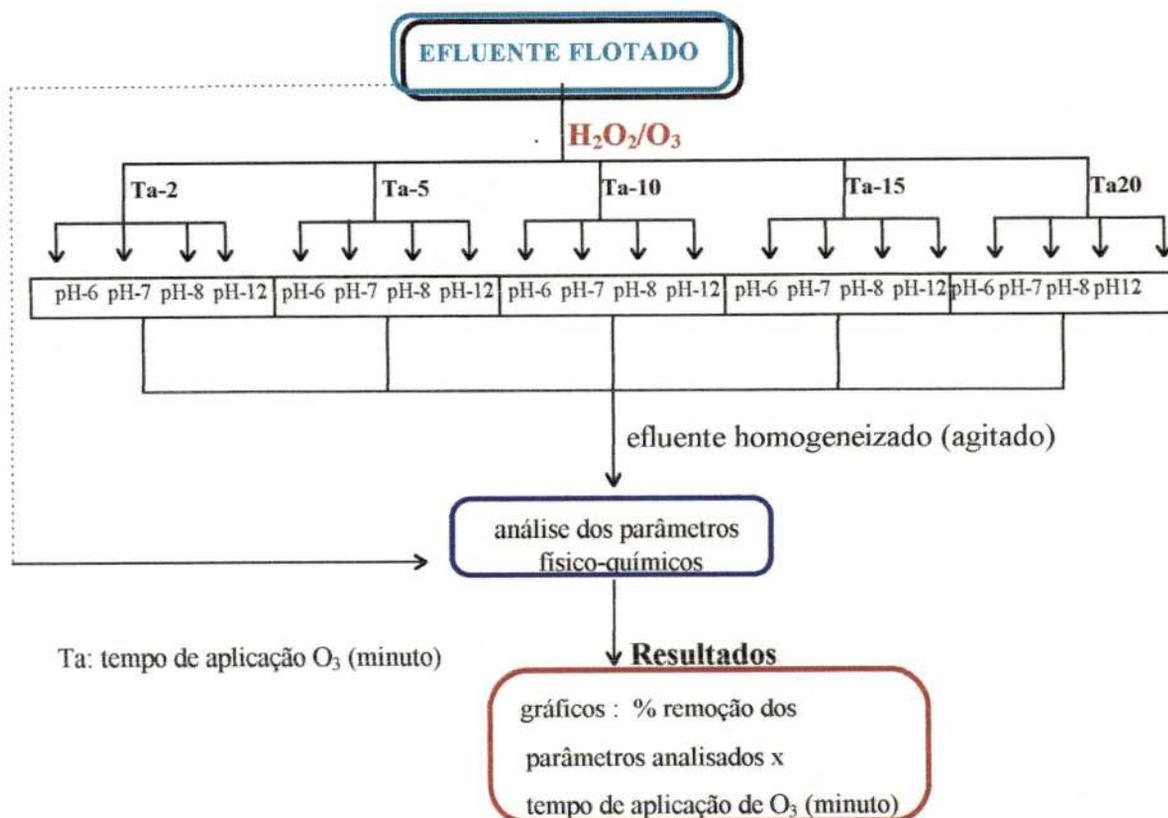


Figura 13 - Fluxograma dos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tabela 11 - Dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação (min)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)	Dosagem aplicada de H_2O_2 (mg/L)			
		$H_2O_2/O_3-0,2$	$H_2O_2/O_3-0,4$	$H_2O_2/O_3-0,6$	$H_2O_2/O_3-0,8$
2	2,2	0,4	0,9	1,3	1,8
5	7,0	1,4	2,8	4,2	5,6
10	16,1	3,2	6,5	9,7	12,9
15	23,4	4,7	9,4	14,0	18,7
20	33,2	6,6	13,3	19,9	26,5

Assim como no item 3.4.3. os tempos de aplicação de ozônio para cada relação H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 7 que resultaram melhores eficiências de oxidação em relação à remoção de DQO e Cor Verdadeira, foram selecionados para estudo de biodegradabilidade.

3.6. - ETAPA 5 - ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE

O objetivo desta etapa do trabalho foi verificar a influência da oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI na biodegradabilidade das moléculas corantes através de ensaios simulando sistema de lodos ativados sem recirculação de lodo.

3.6.1. DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados em uma unidade experimental, em escala de laboratório, constituída basicamente de câmaras de aeração e aeradores de aquário, conforme ilustra a Figura 14.

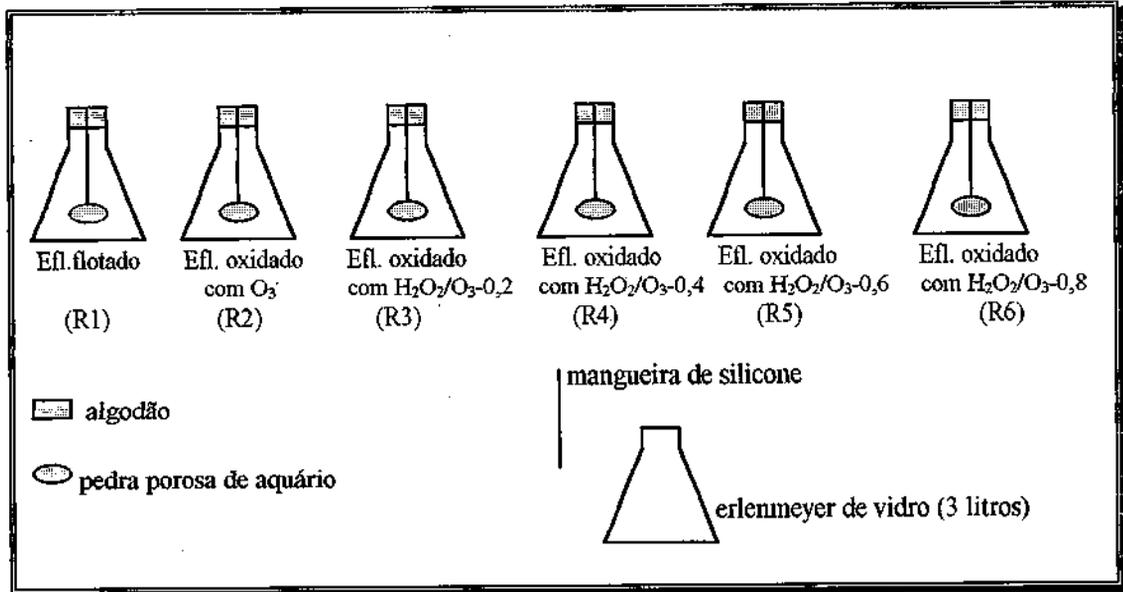


Figura 14 - Esquema dos reatores biológicos utilizados nos ensaios de biodegradabilidade.

As câmaras de aeração (reatores) foram compostas por 6 erlenmeyers de vidro com capacidade individual de 3 L, protegidos com algodão na sua parte superior. As câmaras operaram com volume de 2 L de efluente cada.

O reator R1 refere-se ao efluente sem oxidação (efluente bruto); o R2 ao efluente oxidado com O_3 ; os reatores R3 à R6 referem-se aos efluentes oxidados com H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8; respectivamente.

A introdução de ar em cada câmara, foi feita na parte superior das mesmas por intermédio de aeradores de aquário com duas saídas. Este procedimento foi adotado, para obter oxigênio dissolvido numa concentração superior a 2 mg/L e propiciar boa agitação. A difusão de ar foi obtida com a utilização de pedras porosas de aquário colocadas na parte inferior dos reatores.

3.6.2. ADAPTAÇÃO

Para iniciar o teste de biodegradabilidade, foi feita a adaptação do lodo ao resíduo. Primeiramente ia ser utilizado o lodo do reator de lodos ativados da indústria Têxtil CAFI, uma vez que ele já trata o efluente estudado. Entretanto, exames microscópicos demonstraram a predominância de bactérias filamentosas dispersas, e este lodo ao invés de sedimentar, flotava. Assim sendo, optou-se por utilizar o lodo da Joahn Faber-Castell, proveniente de reator de lodos ativados, o qual apresentou alta diversidade de microrganismos e ótima sedimentabilidade. As Figuras 01 e 02 (Apêndice II) ilustram as características do lodo da Joahn Faber- Castell e da indústria Têxtil CAFI, respectivamente.

Para o processo de aclimação do lodo ao efluente bruto (efluente coletado na saída do flotador da indústria, ponto B Figura 19) e ao efluente oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3 , foi realizado primeiramente o balanço DQO:NTK:Fosfato dos efluentes para verificar se os mesmos correspondiam a relação DQO:NTK:Fosfato = 100/5/1. Através deste procedimento fez-se necessária a adição de nitrogênio e fósforo em todos os reatores. O nitrogênio foi adicionado na forma de NH_4Cl e fósforo como Na_2PO_4 . Prosseguiu-se a aclimação pela introdução em cada câmara de aeração de volume de 800 mL de lodo com 300 mL do efluente coletado na saída do flotador na indústria Têxtil CAFI e oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 em pH 7 e com o tempo de aplicação igual a 10 minutos. Adotou-se este tempo de oxidação, uma vez que ele resultou em melhores resultados de remoções de DQO e Cor Verdadeira nos ensaios de oxidação das etapas 3 e 4. A cada 24 horas foi adicionado 300 mL do efluente, até completar volume de 2 L. Realizou-se, então, exames microscópicos para acompanhar os microrganismos predominantes no meio baseando-se em anotações da estimativa visual relativa, e com isso foi possível verificar que o lodo de cada câmara estava adaptado ao efluente, uma vez que apresentou comunidade biológica diversificada, abrangendo desde os primeiros microrganismos holofíticos (bactérias e protozoários flagelados) até organismos que caracterizam etapas mais avançadas de estabilização da matéria orgânica, como

ciliados fixos e rotíferos (POVINELLI et al., 1989). Entretanto, os microrganismos holofíticos predominaram em todos os reatores.

Durante a fase de adaptação foi realizado, diariamente, o controle do pH, oxigênio dissolvido e temperatura dos reatores, com o objetivo de manter o pH em valores próximos de 7, o oxigênio dissolvido em concentração superior a 2 mg/L e a temperatura próxima à do ambiente.

3.6.3. PROCEDIMENTOS DE TRABALHO: OPERAÇÃO, CONTROLE, ANÁLISES E EXAMES

Os seis reatores foram operados simultaneamente, sob as mesmas condições e os parâmetros de controle foram os mesmos. Tal procedimento foi adotado com o objetivo de comparar os resultados obtidos.

Os reatores foram operados em sistema de mistura completa, sem recirculação de lodo. O efluente retirado do reator diariamente para a análise do sobrenadante, foi decantado em erlenmeyers de 500 mL.

De acordo com VON SPERLING (1997), independente da existência ou não de recirculação em reatores de mistura completa, pode-se utilizar o conceito de idade de lodo. Assim sendo, analisando-se o tempo de detenção hidráulica e retenção celular para reatores de mistura completa sem recirculação de lodo tem-se que, o tempo de retenção celular é igual ao tempo de detenção hidráulica.

Os reatores foram operados por tempo de 20 dias, com tempo de detenção hidráulica e celular de 10 dias. Portanto, diariamente, retirava-se alíquota de 200 mL de cada reator para análise, a qual era igualmente repostada com os respectivos afluentes. A frequência de coleta do efluente na indústria foi de uma vez por semana, e a de oxidação do mesmo foi duas vezes por semana. Em cada oxidação, o volume utilizado dos efluentes foi de 1L por tempo de 10 minutos. Antes de iniciar a oxidação, a produção do gerador de ozônio era determinada para o tempo de aplicação de 10 minutos. Este procedimento foi adotado com o objetivo de verificar se as dosagens aplicadas de ozônio eram semelhantes às aplicadas nas etapas 3 e 4. O efluente foi oxidado em uma única câmara de contato, e as demais eram preenchidas

com volume de 1L de solução KI 2%. Após a oxidação, os efluentes foram armazenados em geladeira à temperatura de aproximadamente 4°C, por período de 3 dias, para reposição nos reatores.

Procurou-se manter no interior dos reatores valores de pH próximos de 7, teor de oxigênio dissolvido superior a 2 mg/L e temperatura ambiente. Tais parâmetros foram determinados diariamente. Quando necessário, o pH dos reatores foi ajustado para valores próximos de 7 com adição de solução de hidróxido de sódio 1N ou ácido sulfúrico 1N.

Para melhor monitoramento dos reatores, foram feitas análises semanais de nitrogênio total, fosfato e DQO para verificar se o balanço DQO:NTK:Fosfato correspondia à relação DQO:NTK:Fosfato = 100:5:1.

Realizou-se também a determinação da alcalinidade do efluente de cada reator após oxidação com O₃ e com H₂O₂/O₃, bem como do liquor dos reatores. A primeira foi determinada quando da oxidação dos efluentes e a segunda diariamente.

O acompanhamento da dinâmica populacional da microfauna presente nos reatores foi realizado semanalmente através de exames microscópicos com auxílio do fotomicroscópio óptico OLYMPUS, modelo BH-2. Neste procedimento foram estimados os microrganismos presentes baseando-se em estimativa visual relativa, com anotações dos organismos predominantes no meio, bem como através de fotos de algumas amostras do lodo biológico.

A espuma formada nos reatores foi controlada com adição de algumas gotas de Antiespumante P-116 da Adesol Produtos Químicos Ltda.

Após sedimentação do efluente dos reatores, o sobrenadante foi submetido à seguintes análises:

- ☆ DQO;
- ☆ ST, STV, STF;
- ☆ SST, SSV, SSF;
- ☆ SDT, SDV, SDF e
- ☆ Cor Verdadeira.

Nesta etapa do trabalho também foi determinada a DBO_5 do primeiro dia de operação dos reatores e a DBO_5 do último dia para verificar a influência da oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 na biodegradabilidade do efluente.

A Figura 15 ilustra os procedimentos de trabalho para o teste de biodegradabilidade.

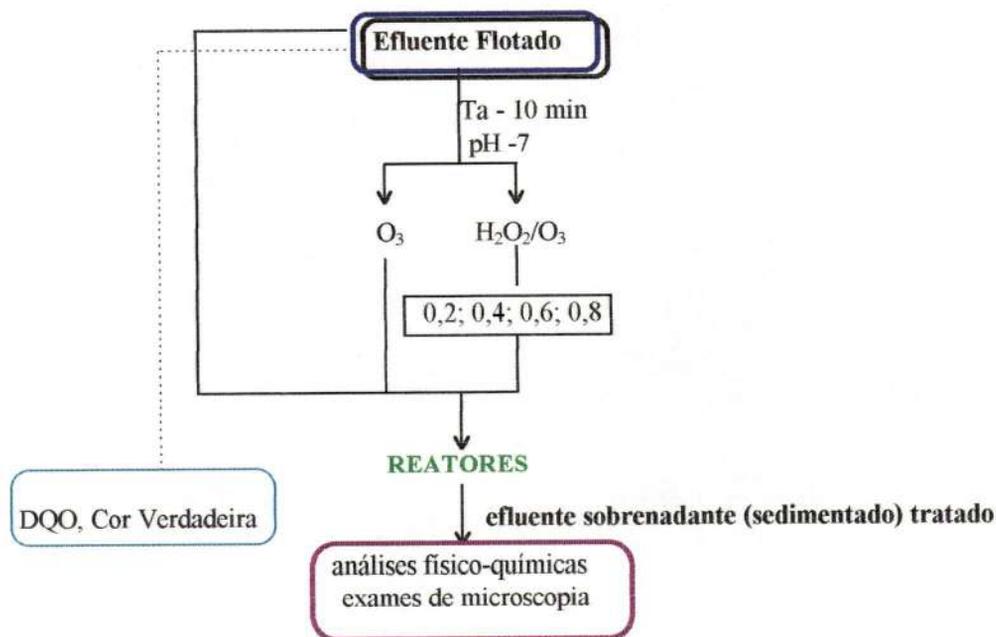


Figura 15 - Esquema ilustrativo dos procedimentos de trabalho para o teste de biodegradabilidade.

3.7.- ETAPA 6 - ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DO EFLUENTE FINAL TRATADO PELA ETE DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

Esta etapa teve como objetivo verificar a eficiência do processo avançado de oxidação no efluente final tratado pela ETE da indústria. Para tanto, o efluente foi coletado na saída do tratamento biológico (ponto C, Figura 19) e oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 com dosagens correspondentes à 50% daquelas adotadas nas Etapas 3 e 4. Estas dosagens correspondem aos tempos de aplicação de ozônio iguais a : 1; 2,5; 5; 7,5 e 10 minutos.

Para determinar as dosagens aplicadas de ozônio, a produção total do gerador de ozônio foi determinada seguindo o mesmo procedimento adotado na Etapa 3 (item 3.4.1.), com a diferença que na presente etapa as dosagens aplicadas de ozônio foram determinadas para cada erlemneyer (câmara de contato). Este procedimento foi adotado para confirmar a hipótese de que as dosagens aplicadas em cada câmara de contato, de acordo com cada tempo de aplicação de ozônio, podem ser consideradas como sendo aproximadamente $\frac{1}{4}$ das encontradas para uma única câmara de contato.

Como apenas 3 câmaras de contato estavam em condição de uso, as dosagens aplicadas de ozônio foram determinadas para as 3 individualmente.

As dosagens de H_2O_2 aplicadas para cada relação H_2O_2/O_3 , foram determinadas seguindo o mesmo procedimento adotado na Etapa 4 (item 3.5.1.1)

As dosagens aplicadas de O_3 e H_2O_2 podem ser observadas na Tabela 12. Os resultados da produção do gerador de ozônio estão nas Tabelas 23 (item 4.4.1.) e na Tabela D1 (ANEXO D).

Após a determinação das dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio para cada relação H_2O_2/O_3 : 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 para cada tempo de aplicação de ozônio adotado (1; 2,5; 5; 7,5 e 10 minutos), iniciou-se os ensaios de oxidação.

O efluente foi então coletado na saída do tratamento biológico (Figura 19, ponto C), uma vez por semana e oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3 . A Figura 03 (Apêndice I) ilustra o efluente coletado na saída do tratamento biológico da ETE da indústria Têxtil CAFI.

Como o efluente foi oxidado com o pH natural, variando-se apenas o tempo de aplicação de ozônio e portanto as dosagens de oxidante aplicadas, os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 puderam ser realizados simultaneamente, onde cada câmara de contato foi utilizada para determinada relação H_2O_2/O_3 adotada. Assim, a câmara (I) foi utilizada para os ensaios de oxidação com O_3 e $H_2O_2/O_3-0,6$, a câmara (II) para ensaio de oxidação com $H_2O_2/O_3-0,2$ e $0,8$; a câmara (III) para o ensaio de oxidação com $H_2O_2/O_3-0,4$; para todos os tempos de aplicação de ozônio estabelecidos. A câmara (IV) não estava funcionando. A Figura 16 apresenta o fluxograma destes ensaios.

Após oxidação, o efluente homogeneizado, ou seja, agitado manualmente, foi submetido às seguintes análises:

- ☆ DQO;
- ☆ ST, STV, STF;
- ☆ SST, SSV, SSF;
- ☆ SDT, SDV, SDF e
- ☆ Cor Verdadeira

3.7.1. BALANÇO DE MASSA DOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DO EFLUENTE FINAL TRATADO PELA ETE DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

Nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 , as dosagens consumidas de ozônio foram determinadas pelo balanço de massa do sistema descrito no item 3.4.3, para cada tempo de aplicação estabelecido.

Nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 , não foi determinada a dosagem consumida de peróxido de hidrogênio, uma vez que não foi possível mensurar o residual deste oxidante pelos mesmos motivos descritos no item 3.5.1.2.

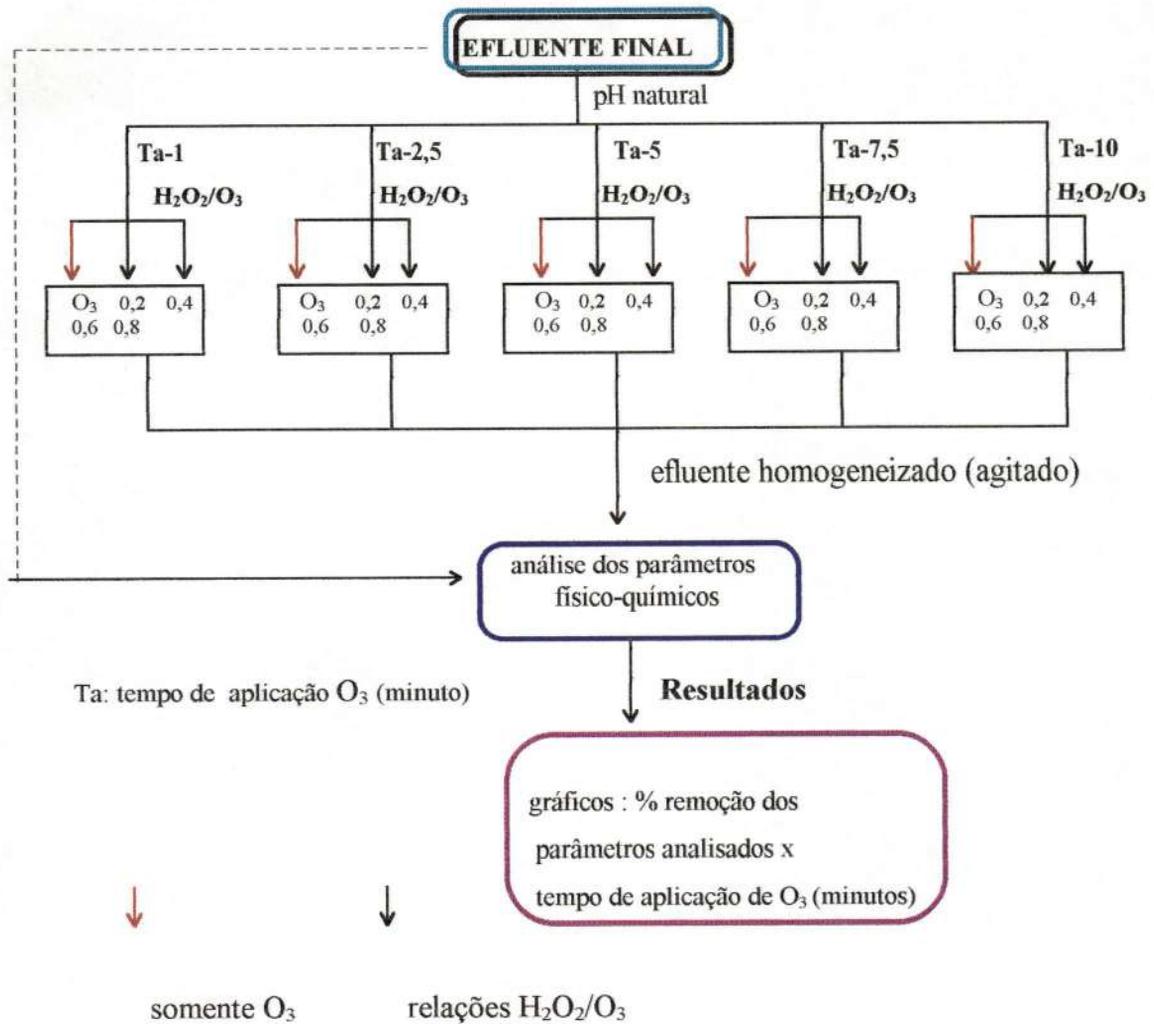


Figura 16- Fluxograma dos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.

Tabela 12 - Dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio às câmaras de contato (I; II e III) para os respectivos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.

Câmaras de contato	Ensaio de oxidação	Tempo de aplicação (min)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)	Dosagem aplicada H_2O_2 (mg/L)
I	O_3	1	2,2	
		2,5	6,0	
		5	9,0	
		7,5	12,7	
		10	15,9	
II	$H_2O_2/O_3 - 0,2$	1	3,0	0,6
		2,5	5,5	1,1
		5	8,2	1,6
		7,5	12,7	2,5
		10	13,8	2,7
III	$H_2O_2/O_3 - 0,4$	1	2,5	1,0
		2,5	5,5	2,2
		5	6,0	2,4
		7,5	8,2	3,3
		10	12,0	4,8
I	$H_2O_2/O_3 - 0,6$	1	2,2	1,3
		2,5	6,0	3,6
		5	9,0	5,4
		7,5	12,7	7,6
		10	15,9	9,5
II	$H_2O_2/O_3 - 0,8$	1	3	2,4
		2,5	5,5	4,4
		5	8,2	6,6
		7,5	12,7	10,2
		10	13,8	11,0

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. -ETAPA 1- CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

4.1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A indústria Têxtil CAFI localiza-se na Avenida Faber, na cidade de São Carlos, SP.

É uma indústria de pequeno porte, com total de 60 funcionários. Dedicar-se ao tingimento de fibras de algodão utilizando-se para tal procedimento, entre outros produtos químicos, o corante índigo Bann 30% resultando cor azul marinho às fibras tingidas. Os processos que produzem os efluentes líquidos são basicamente a lavagem dos fios, a lavagem da caixa de engomagem e a descarga da caldeira. A lavagem dos fios é de relevante importância, pois descarta efluente continuamente durante todo o período de processamento das máquinas de tingimento, enquanto a lavagem da caixa de engomagem descarta efluente quando a máquina cessa o seu processamento, o que ocorre a cada 16 ou 17 horas, dependendo da metragem do rolo de urdume a ser tingido; o efluente proveniente da descarga de caldeira é produzido de 2 em 2 horas em quantidades irrelevantes, não alterando, geralmente, a temperatura do efluente que vai para o sistema de tratamento.

Em virtude das máquinas de tingimento operarem continuamente com interrupção apenas para a troca do rolo de urdume e para a lavagem da caixa de engomagem, esta indústria trabalha em três turnos (manhã, tarde e noite).

Ela recebe os fios, os quais são tingidos e enviados para a Têxtil Rossinholo, Têxtil Guelffi e Têxtil Capricórnio, as quais produzem o tecido para o mercado consumidor.

4.1.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL

As Figuras 17 e 18 apresentam os fluxogramas do processamento industrial geral e de tingimento das fibras de algodão, respectivamente. Cada uma das etapas é descrita a seguir.

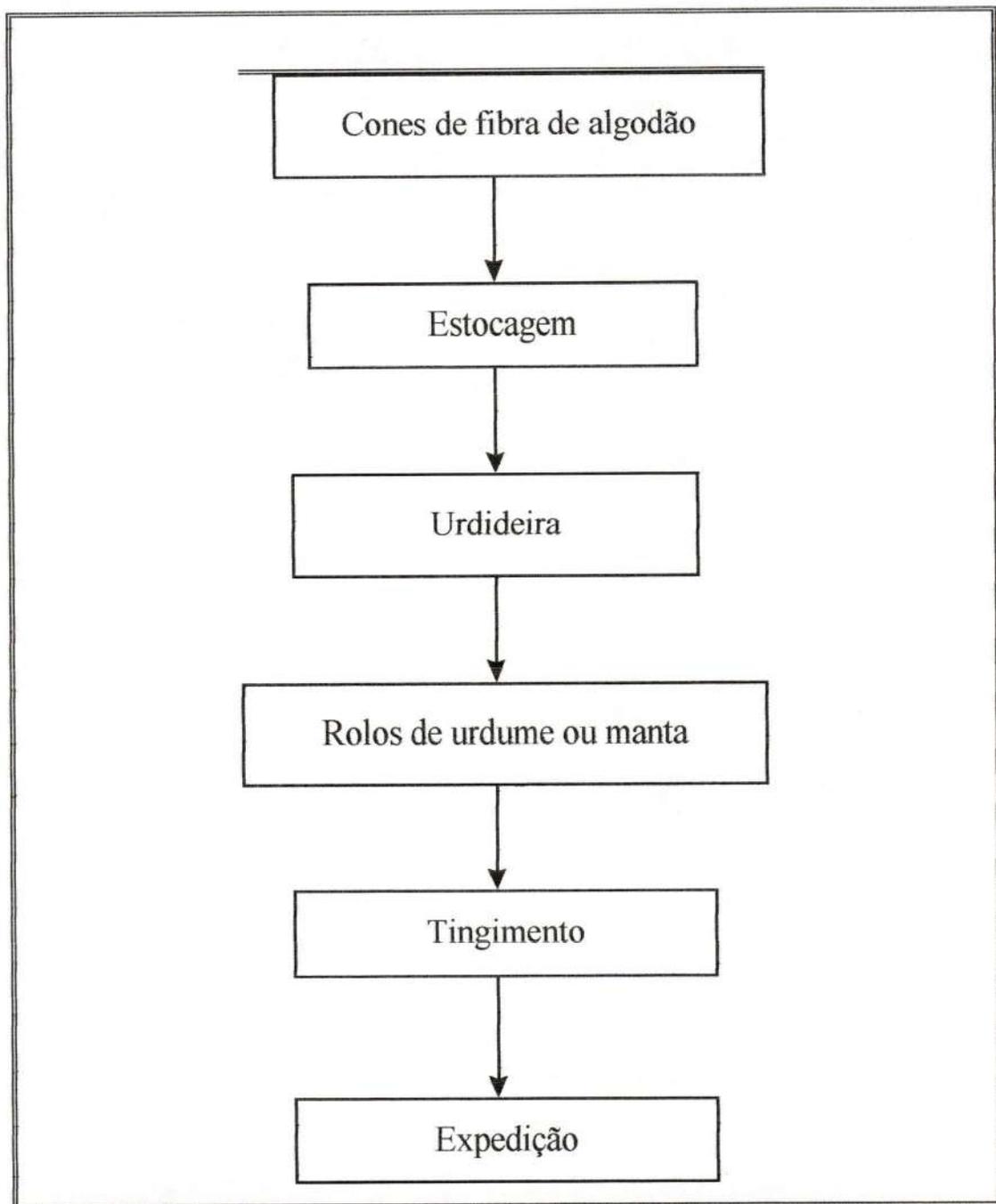


Figura 17 - Fluxograma do Processamento Industrial da Indústria Têxtil CAFI

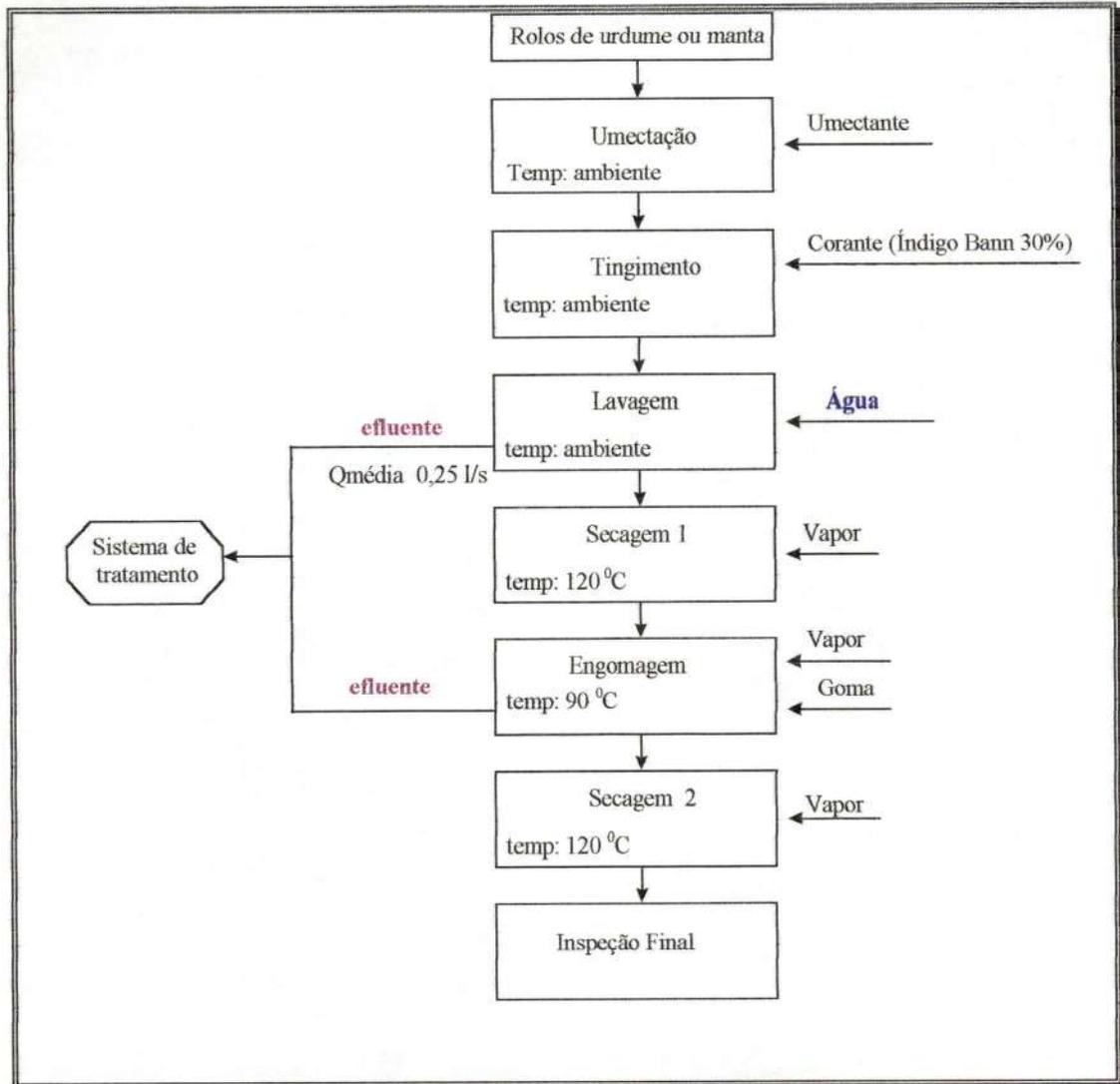


Figura 18 - Fluxograma do Processo de Tingimento da Indústria Têxtil CAFI

Os fios de fibra de algodão são recebidos pela indústria e confinados em caixas de papelão enrolados em cones, e armazenados no estoque até o seu processamento pela urdideira, a qual realiza a preparação dos rolos de urdume para posterior tingimento.

A urdideira é uma máquina composta de dois equipamentos principais: a gaiola e o cabeçote. No primeiro, ficam dispostos os cones e automaticamente os fios de fibra de algodão são enviados para o cabeçote para o processamento dos rolos de

urdume ou manta que contém aproximadamente 4000 a 5000 fios. Este processo é realizado a seco e em temperatura ambiente.

A seguir, os rolos de urdume são enviados para o processo de tingimento. Este é realizado por duas máquinas as quais apresentam diferenças apenas quanto ao número de caixas para o tingimento, sendo que em uma delas o tingimento é feito em uma caixa enquanto na outra, em cinco caixas consecutivas. O volume final de efluente líquido emitido para o tratamento é o mesmo para ambas as máquinas.

O processo global de tingimento apresenta as seguintes etapas:

UMECTAÇÃO: nesta etapa é realizada a Purga, que apresenta como objetivo melhorar a qualidade do fio a ser tingido. Para tanto utiliza-se um composto contendo hidróxido de sódio e umectante, o qual auxilia a adsorção do hidróxido de sódio pelo fio. Esta etapa não libera efluente líquido uma vez que todo o composto é adsorvido pelas fibras de algodão. É executado em temperatura ambiente.

TINGIMENTO: o tingimento é em sobrecamadas, realizado com corantes a tina (índigo Bann 30%) por processo de oxi-redução em temperatura ambiente. Este corante caracteriza-se por ser insolúvel em água (estado pigmentário) tendo de ser primeiramente dissolvido por redução, por meio da adição do redutor hidrossulfito de sódio líquido e hidróxido de sódio. Este composto solúvel, apresenta afinidade pela fibra, permitindo a penetração do corante na mesma. O tingimento, então, ocorre por oxidação com o ar das fibras de algodão impregnadas com o corante, onde o mesmo volta à sua forma original tornado-se insolúvel. Esta etapa não libera efluente líquido pois todo o corante é absorvido pelos fios de algodão. A caixa de tingimento é composta por tinas de tingimento. Existe cinco passagens nas tinas de tingimento, sendo este processo realizado, portanto, por sobrecamadas para melhor fixação do corante na fibra.

LAVAGEM: este processo ocorre em temperatura ambiente e as fibras são lavadas com água proveniente de poço artesiano. Como resultado há emissão da água de lavagem a qual corresponde à principal parcela do efluente líquido a ser enviado para o sistema de tratamento. Esta emissão é realizada continuamente em vazão praticamente constante durante a operação das máquinas, uma vez que estas, a partir do momento em que recebem o rolo de urdume, funcionam sem interrupção até o tingimento total do rolo, por um período que varia de 16 a 17 horas, dependendo da metragem do rolo de urdume a ser tingido.

SECAGEM 1: os fios são secos a temperatura de 120°C com vapor proveniente da caldeira.

ENGOMAGEM: realiza-se a temperatura de 90°C. Os insumos utilizados são amido e amaciante misturado com água. Esta mistura cozinha na autoclave onde é injetado vapor. Este processo apresenta duração de 45 minutos atingindo temperatura de 120°C.

Quando termina todo o processo de tingimento, a máquina é desligada e ocorre a lavagem da caixa de engomagem, emitindo efluente líquido alcalino com elevada temperatura.

SECAGEM 2: equivalente a secagem 1.

INSPEÇÃO FINAL: nesta etapa é feita vistoria nos rolos de urdume tintos e engomados para monitorar a qualidade dos fios tingidos. Estes rolos são enviados para as indústrias Têxteis Rossinholo, Guelffi e Capricórnio onde ocorre o processo de tecer o tecido.

A indústria Têxtil CAFI utiliza-se de poço artesiano localizado na sua dependência para abastecimento de água, a qual atende aos padrões de qualidade exigidos pelos processos realizados pela indústria, não sendo necessário, portanto, tratamento prévio para sua utilização. Esta água é utilizada em todas as atividades

destacando-se: preparação do umectante, da goma, em todas as etapas do processo de tingimento, sanitários, limpeza em geral, rega de jardim e outros.

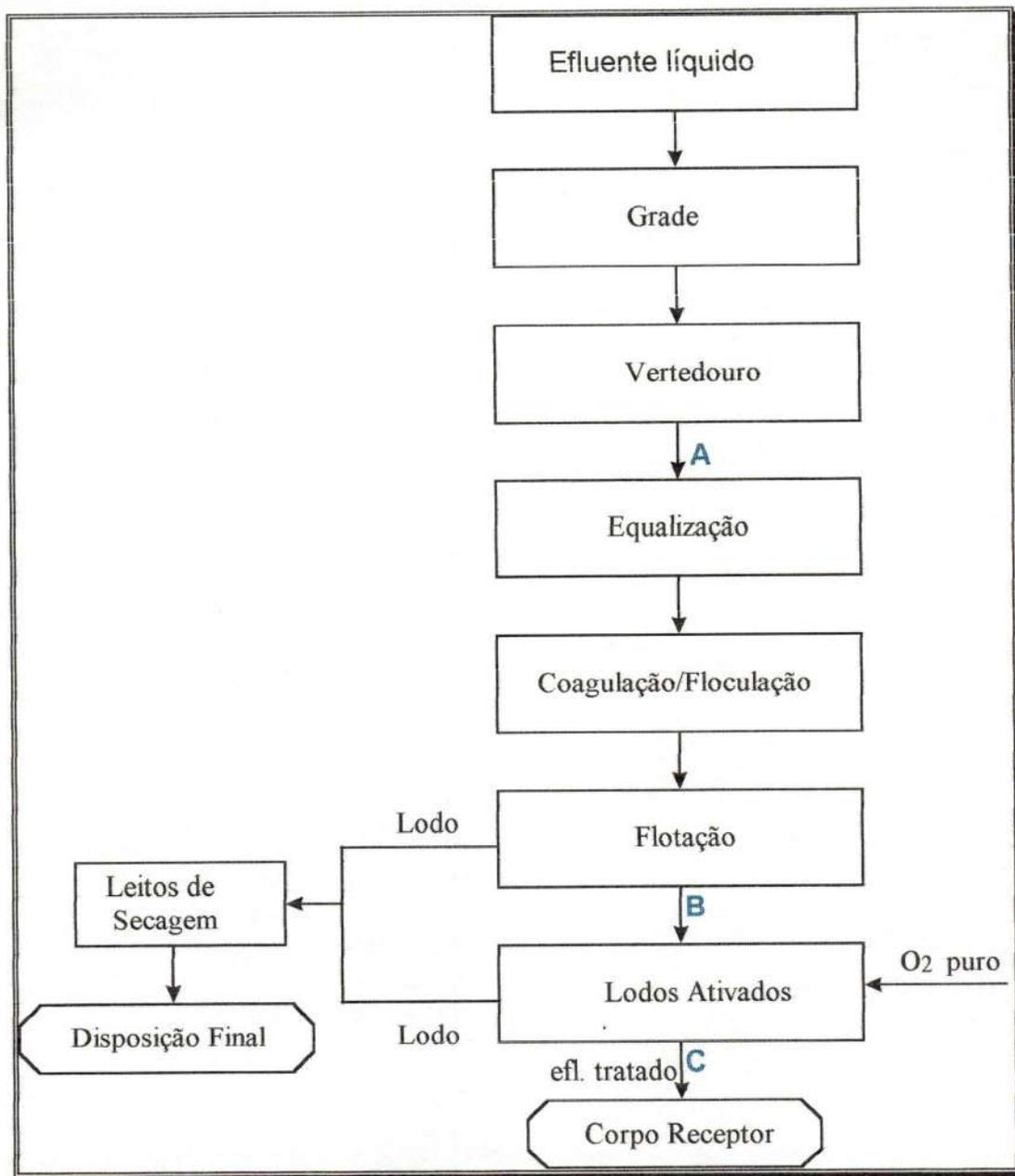
Conforme descrito no catálogo fornecido pelo gerente de produção da indústria Têxtil CAFI, o corante Bann é formado basicamente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio como mostra a sua estrutura molecular: $C_{12}H_{10}N_2O_2$. Este corante caracteriza-se por apresentar forte coloração azul. Ele é insolúvel em água, soluções ácidas, básicas e solventes não polares, mas é solúvel em solventes polares com elevado ponto de ebulição, como por exemplo anilina, nitrobenzeno, fenol, dimetil sulfoxido.

Agentes redutores quando aplicados ao corante índigo Bann, convertem-no para a forma leuco a qual dissolve em solução de hidróxido de sódio para formar o sal dissódio. Este sal é o efetivo agente responsável pelo tingimento, o qual após redução-oxidação adere rapidamente à superfície do tecido da fibra a ser tingida.

4.1.3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

De acordo com a Figura 18, observa-se que os despejos líquidos industriais são provenientes basicamente das operações de lavagem do tingimento e lavagem da caixa de engomagem. Cabe salientar que parcela significativa provém da lavagem do tingimento.

A Figura 19 apresenta o fluxograma do sistema de tratamento de efluentes líquidos da indústria em estudo.



A, B, C: Pontos de coleta de amostras

Figura 19 - Fluxograma do Sistema de Tratamento de Efluentes Líquidos da Indústria Têxtil CAFI

A vazão considerada em projeto do efluente bruto que entra no sistema de tratamento é de $2,5 \text{ m}^3/\text{s}$. Em decorrência da pequena variação da mesma durante todo o período de atividade das máquinas e da existência do tanque de equalização, não foram consideradas as vazões mínima, média e máxima.

O efluente industrial, após passar por grade e medidor Parshall, tem acesso ao tanque de equalização.

Neste tanque, não há qualquer equipamento para mistura do efluente e nenhum parâmetro físico-químico é monitorado.

A seguir, o despejo tem acesso à saída da câmara de saturação onde ocorre a mistura rápida com sulfato ferroso e a subsequente floculação.

O efluente floculado é encaminhado para a unidade de flotação. O lodo formado na superfície do flotador é removido por raspadores superficiais e lançado nos leitos de secagem de lodo.

O efluente flotado é enviado para o sistema de tratamento biológico. O reator apresenta volume útil de 63 m^3 e foi projetado para operar em condições anaeróbias, segundo os princípios do reator de manta de lodo (UASB). Entretanto, devido à elevada concentração de sulfeto no efluente não foi possível operá-lo em condições anaeróbias. Frente a esta situação ele é operado em condições aeróbias. O fornecimento de oxigênio é realizado sob a forma de gás na parte inferior do mesmo, que além de propiciar condições aeróbias, mantém o lodo em suspensão misturado com o efluente. A separação sólido-líquido ocorre em seu interior, não havendo deste modo qualquer unidade independente de separação sólido-líquido após o tanque de aeração. O efluente tratado é recirculado para o tanque de aeração periodicamente, e com isso recircula-se parcela do lodo que não foi efetivamente separado.

De acordo com informações fornecidas pelos funcionários da indústria, o lodo deste sistema é removido aproximadamente a cada 30 dias e descartado nos leitos de secagem de lodo.

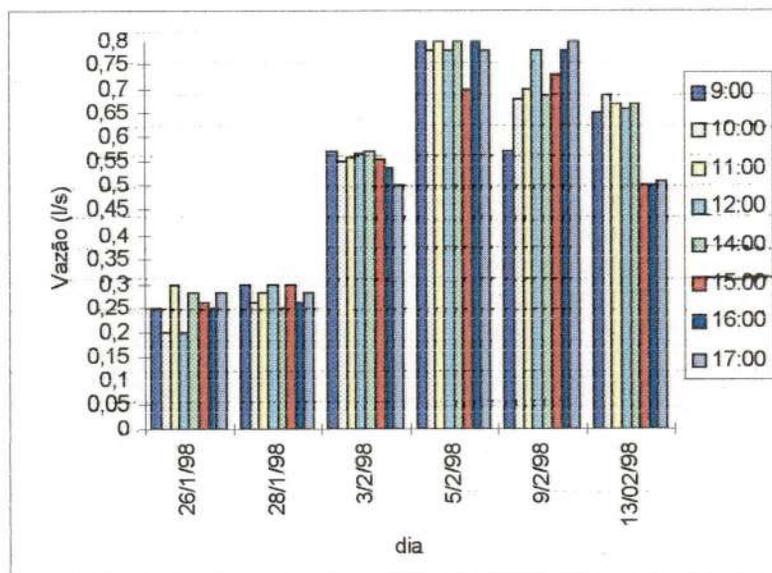
O lodo proveniente do flotador e do tratamento biológico é encaminhado para os leitos de secagem, e posteriormente é acondicionado em tambores no pátio da indústria, onde é armazenado, aguardando disposição final em aterro industrial.

3,5 10,75

4.1.4. CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO EFLUENTE BRUTO

Os resultados referentes à caracterização preliminar quantitativa e qualitativa do efluente bruto da Indústria Têxtil CAFI, podem ser observados nas Tabela A1 (Anexo A) e nas Figuras 20 e 21. Estas Figuras foram construídas relacionando a variação do parâmetro analisado em função dos dias de coleta, em cada horário de amostragem. Cada gráfico que compõe a Figura 21 corresponde um parâmetro qualitativo avaliado.

Os resultados referentes ao monitoramento do sistema biológico realizado pela indústria, está ilustrado na Tabela 13.



data	26/01/98	28/01/98	03/02/98	05/02/98	09/02/98	13/02/98
dias da semana	segunda	quarta	terça	quinta	segunda	sexta

Figura 20 - Variação diária da vazão obtidas durante a caracterização quantitativa do efluente bruto da indústria Têxtil CAFI

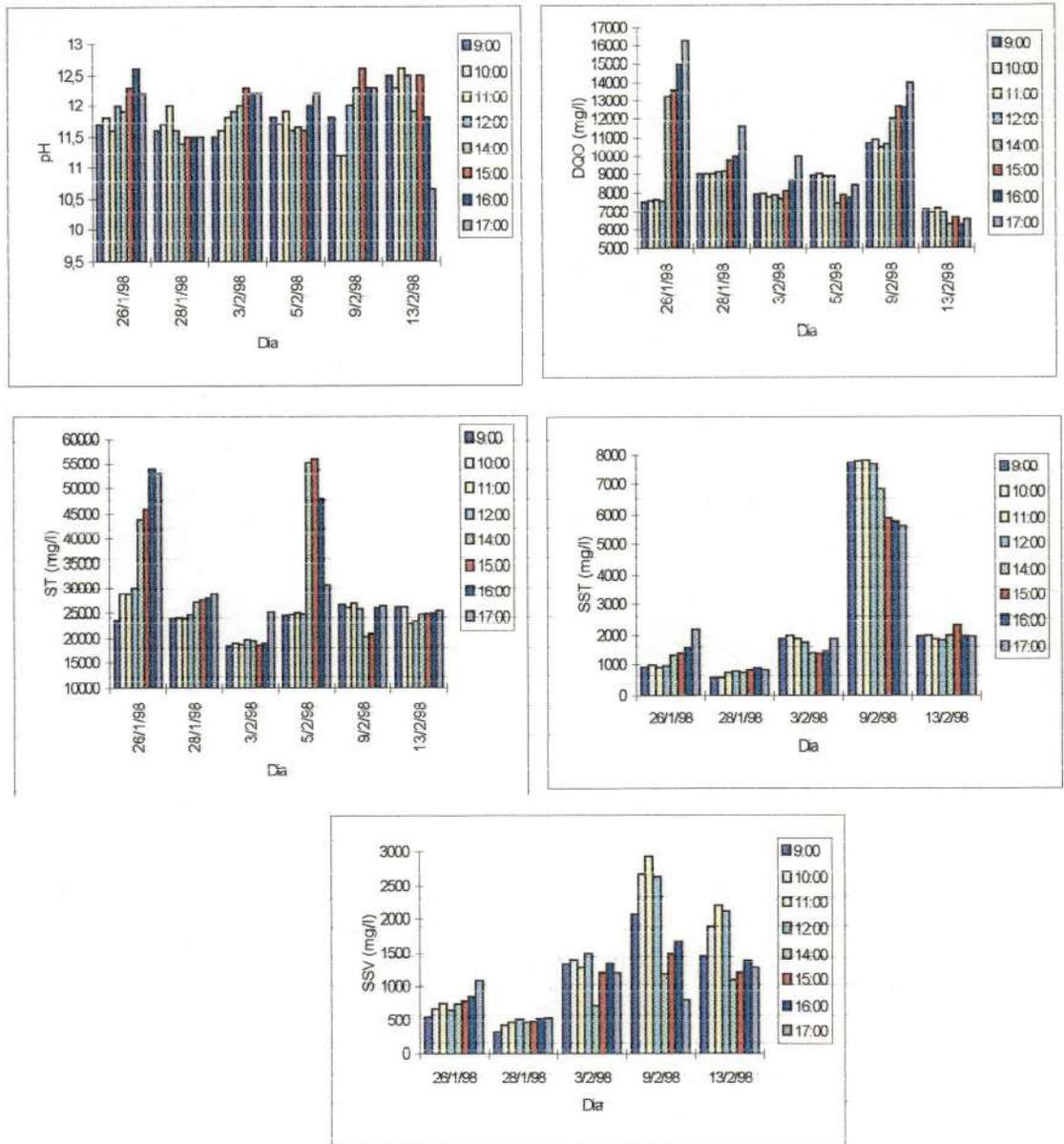


Figura 21 - pH, DQO, ST, SST e SSV obtidos durante a caracterização qualitativa do efluente bruto da indústria Têxtil CAFI

A Figura 20 referente aos resultados da Tabela A1 (Anexo A), foi construída a partir das medições de vazão do efluente bruto na entrada do tanque de equalização (ponto A, Figura 19), com o objetivo de verificar o comportamento diário deste parâmetro durante o período da manhã e da tarde, bem como durante os dias da semana.

De acordo com o gráfico apresentado nesta Figura, pode-se observar que a vazão do afluente bruto enviado para a ETE não apresentou significativa variação diária, mas sim durante os dias da semana. Este comportamento pode estar relacionado ao fato das máquinas de tingimento operarem diariamente de forma contínua com interrupção apenas para a troca do rolo de urdume e para a lavagem da caixa de engomagem. Desta maneira, é pouco provável que as vazões nos dias iniciais da semana (segunda e terça-feira) sejam menores que a dos demais dias, principalmente considerando-se que a Indústria trabalha também aos sábados e domingos. As vazões dos dias 26/01/98 e 28/01/98 foram menores que as dos demais dias amostrados, pois apenas uma única máquina estava em operação. A vazão do dia 03/02/99 foi menor que a dos dias 5/02/98, 09/02/98 e 13/02/98 pois apesar de as duas máquinas estarem em funcionamento, apenas uma estava operando com a sua capacidade total.

Um fator que apresentou forte influência neste parâmetro, e principalmente na variação dos parâmetros qualitativos, foi a interrupção das máquinas por problemas técnicos. Quando isto ocorre tanto o efluente do processo de tingimento quanto do processo de engomagem são enviados para o sistema de tratamento. Este processo resulta em aumento abrupto de Sólidos, DQO e "Cor visual" do afluente bruto, o que resulta na queda da eficiência do flotor e conseqüentemente da qualidade do efluente flotado.

A Figura 21 referente aos resultados da Tabela A1 (Anexo A) foi construída a partir das coletas do efluente bruto na entrada do tanque de equalização (ponto A, Figura 19) seguida da determinação laboratorial de DQO, pH, ST, SST e SSV, com o objetivo de verificar o comportamento diário de tais parâmetros durante o período da manhã e da tarde, bem como durante os dias da semana.

De acordo com os resultados apresentados nesta Figura, pode-se observar que o pH do efluente bruto foi alcalino, oscilando entre 10,7 e 12,6. Durante o período amostrado não foi observada variações abruptas diárias e nem nos dias da semana. O pH altamente alcalino é devido aos insumos utilizados nas etapas de umectação e engomagem do processo de tingimento, principalmente a solução de hidróxido de sódio utilizada na umectação e o amido utilizado na engomagem. Apesar da umectação não liberar efluente, a solução de hidróxido de sódio é liberada na etapa de lavagem das fibras tingidas, cujo efluente corresponde a parcela significativa enviada para o tratamento.

Com relação à variação de DQO, ST, SST e SSV, observa-se que o padrão foi semelhante ao apresentado pela vazão, ou seja, não houve variações diárias significativas destes parâmetros, mas sim durante os dias da semana amostrados. As variações diárias abruptas podem estar relacionadas com problemas técnicos e operacionais das máquinas de tingimento. As variações durante os dias amostrados podem estar relacionadas com a variação na qualidade e na quantidade aplicada de produtos químicos no processo de tingimento.

Os valores de DQO, ST, SST e SSV foram elevados durante todo o período amostrado. Os valores encontrados na literatura para efluentes têxteis sem tratamento estão na faixa de 700mg/L a 1000mg/L de DQO; 5000mg/L de ST e 2000 mg/L de SST, dependendo do processo de tingimento efetuado. Enquanto que para o efluente estudado, a DQO esteve acima de 6000 mg/L, os ST acima de 15000 mg/L, oscilando entre 20000 mg/L a 25000 mg/L, os SST variaram na maioria das vezes entre 1000 mg/L e 3000 mg/L. Os SSV também foram elevados estando entre 550 mg/L e 3000 mg/L. Ao comparar os SST com os SSV pode-se perceber que considerável parcela dos SST é Volátil, superando portanto a fração Fixa.

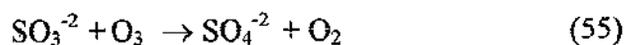
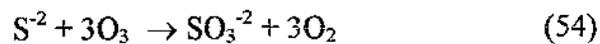
Ao observar os gráficos de Sólidos Totais e Sólidos Suspensos e a Tabela A1 (Anexo A) é interessante notar que o aumento de ST não foi acompanhado pelo aumento de SST. Isto significa que a maior fração dos Sólidos esteve sob a forma Dissolvida.

Com os resultados da caracterização qualitativa do efluente bruto pode-se observar os elevados valores de DQO, ST, SST o que provavelmente torna a

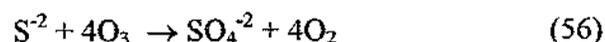
aplicação O_3 e H_2O_2/O_3 no pré -tratamento inviável economicamente, uma vez que dosagens elevadas destes oxidantes seriam necessárias para promover redução de DQO e ST a níveis compatíveis para melhorar a eficiência do flotador, ainda mais considerando-se a presença de sulfeto no efluente, como será explicado a seguir.

Conforme descrito no item 4.1.2. o tingimento das fibras de algodão da indústria Têxtil CAFI é realizado por processo de oxi-redução, com o emprego do produto químico hidrossulfito de sódio, o qual por processo de redução torna o corante índigo Bann solúvel em água. Desta reação é liberado sulfeto na água de lavagem a qual constitui a principal parcela do efluente enviado para o tratamento. A concentração de sulfeto no efluente não foi determinada em nenhuma etapa do tratamento realizado pela ETE da indústria. Entretanto, o efluente bruto quando armazenado por um período de três dias em geladeira exalava cheiro característico de gás sulfídrico. Para o efluente flotado isto ocorria dentro de 7 dias.

A presença de formas inorgânicas de enxofre na água residuária flotada muito provavelmente interferiu nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 e no ensaio de oxidação com dosagens elevadas de ozônio uma vez que, segundo LANGLAIS et al (1991), o ozônio é consumido para oxidar o íon sulfito a sulfato segundo as seguintes reações:



a reação global é:



Esta reação implica no consumo de 6 mg de O_3 /mg S^{-2} .

Não foi realizada determinação de Cor do efluente bruto, mas pôde-se observar durante às visitas feitas à indústria e de acordo com a Figura 02 (Apêndice I), que o mesmo apresenta forte coloração azul escura, contribuindo também para dificultar a aplicação de O_3 ou H_2O_2/O_3 no pré-tratamento.

Entretanto, esta hipótese somente poderá ser confirmada por meio da caracterização mais detalhada do efluente bruto, tanto quantitativa quanto qualitativamente, determinando além dos parâmetros mencionados, toda a série de Sólidos Totais (ST; STV e STF), Sólidos Suspensos (SST; SSV e SSF) e Sólidos Dissolvidos (SDT; SDV e SDF) para quantificar o valor de tais parâmetros e verificar a fração orgânica e inorgânica dos mesmos, e juntamente com os dados disponíveis na literatura e em trabalhos já publicados verificar se é viável ou não a realização de ensaios de oxidação com O_3 ou H_2O_2/O_3 no pré-tratamento deste tipo de efluente. Em caso afirmativo deveriam ser realizados os ensaios de oxidação seguidos de ensaios de coagulação-floculação-flotação e coagulação-floculação-sedimentação para verificar qual dos processos melhor se aplica ao efluente oxidado, como também verificar se a oxidação prévia do efluente diminui a geração de lodo.

4.1.5. ENSAIOS LABORATORIAIS DE COAGULAÇÃO SEGUIDOS DE FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO DO AFLUENTE BRUTO

Nas Figuras 22 a 25 são apresentados os resultados dos ensaios de flotação do efluente bruto da indústria Têxtil CAFI, de acordo com os dados das Tabelas A2 e A3 (Anexo A). Os resultados das Figuras 22 e 23 são apresentados em forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função das dosagens de coagulante, para diferentes velocidades de flotação. Cada gráfico que compõe estas Figuras corresponde a um pH de coagulação. Nestas figuras pode-se observar as velocidades de flotação e dosagens de coagulante mais eficientes para cada valor de pH. Os resultados das Figuras 24 e 25 são apresentados em forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função das dosagens de coagulante, para diferentes valores de pH. Cada gráfico que compõe estas figuras corresponde a uma velocidade de flotação. Nestas figuras pode-se observar os melhores valores de pH e dosagens de coagulante para cada velocidade de flotação.

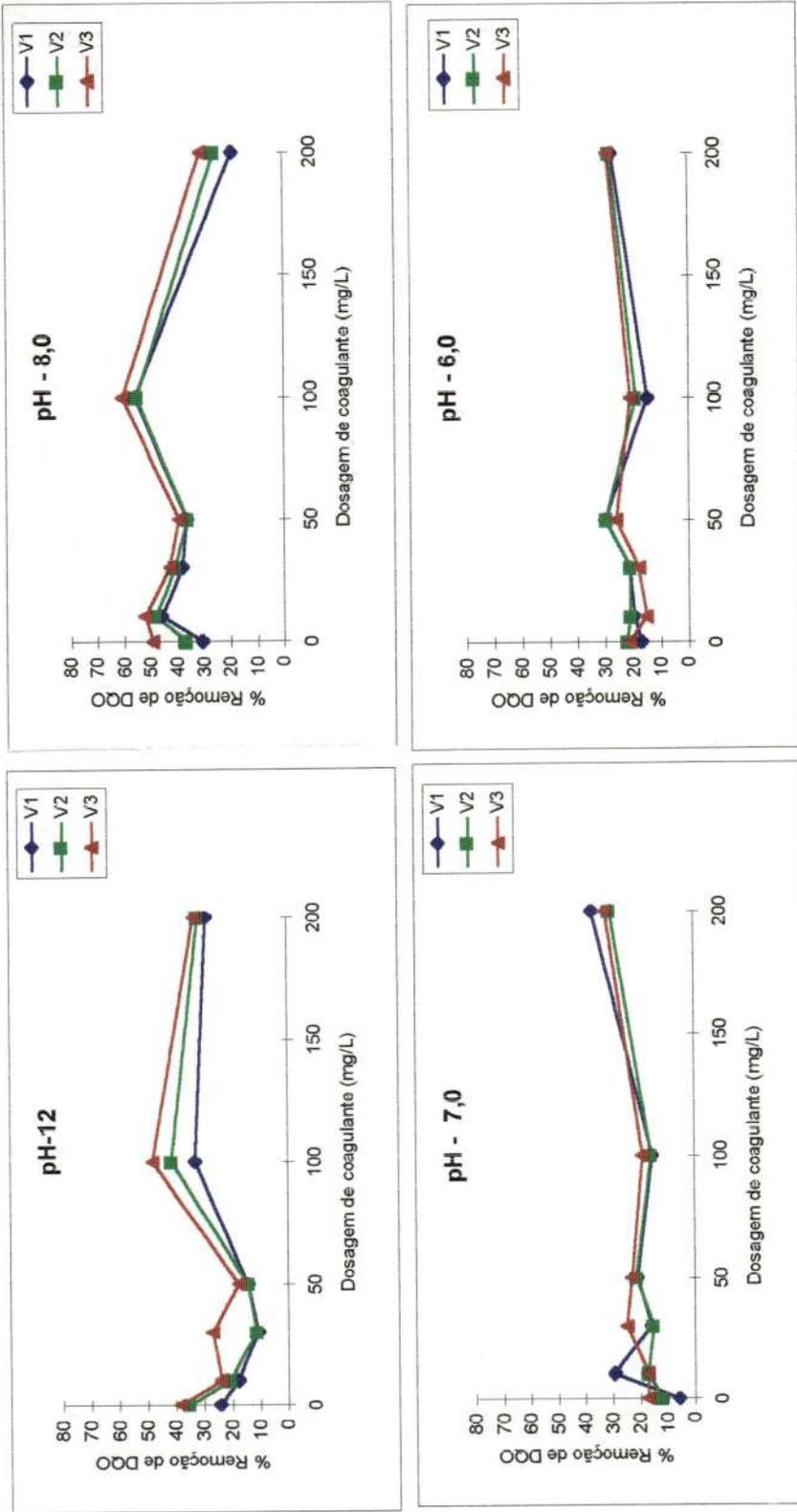


Figura 22 - Eficiência de remoção de DQO do efluente bruto em função das dosagens de coagulante (sulfato ferroso), para cada valor de pH e diferentes velocidades de flotação. Velocidades de flotação: V1 - 20,83 cm/min; V2 - 10,42 cm/min; V3 - 4,86 cm/min

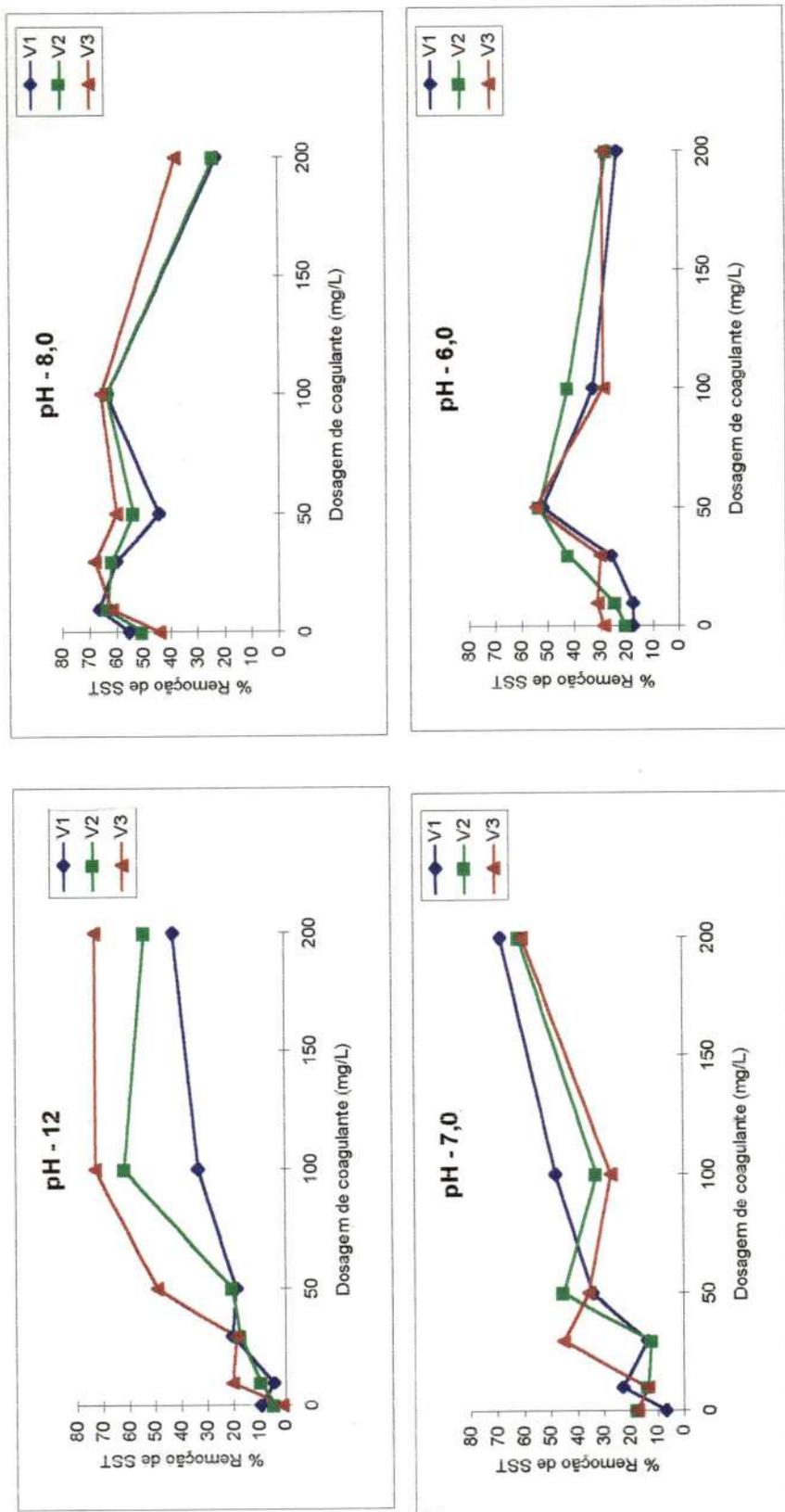


Figura 23 - Eficiência de remoção de SST do efluente bruto em função das dosagens de coagulante (sulfato ferroso), para cada valor de pH e diferentes velocidades de flotação. Velocidades de flotação: V1 - 20,83 cm/min; V2 - 10,42 cm/min; V3 - 4,86 cm/min.

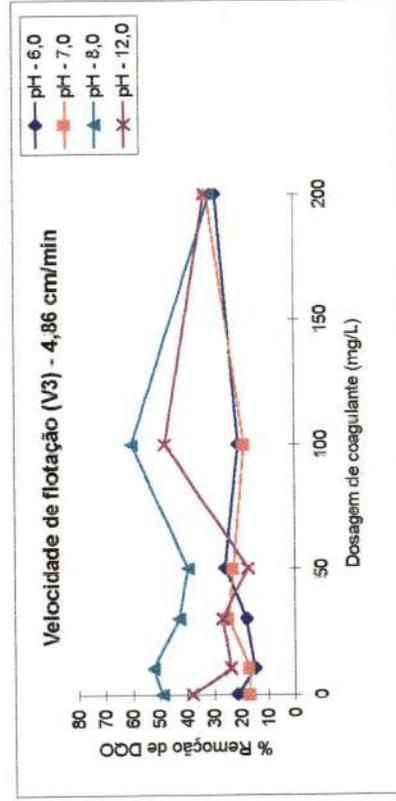
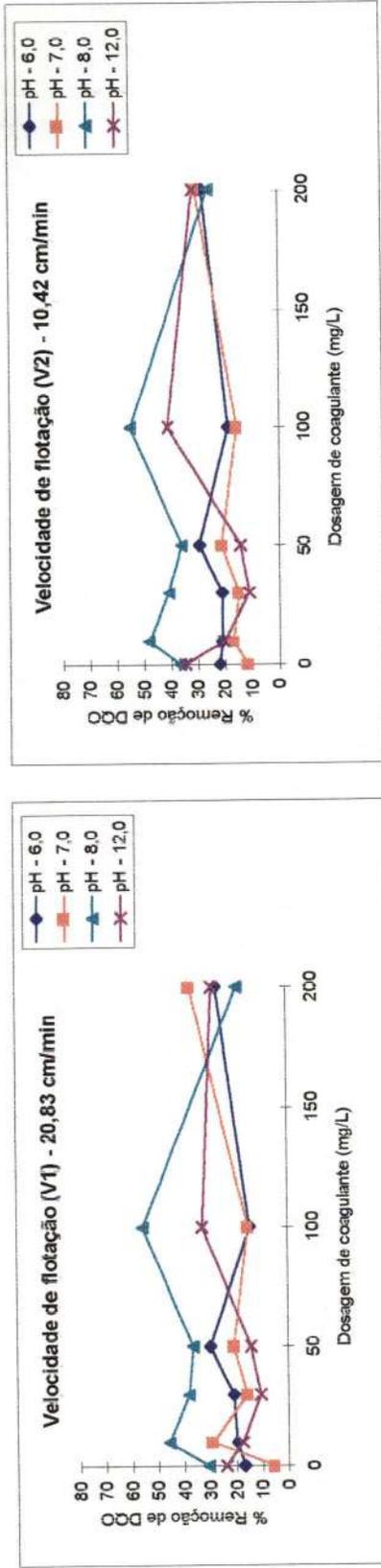


Figura 24 - Eficiência de remoção de DQO do efluente bruto em função das dosagens de coagulante (sulfato ferroso), para cada velocidade de flotação e diferentes valores de pH.

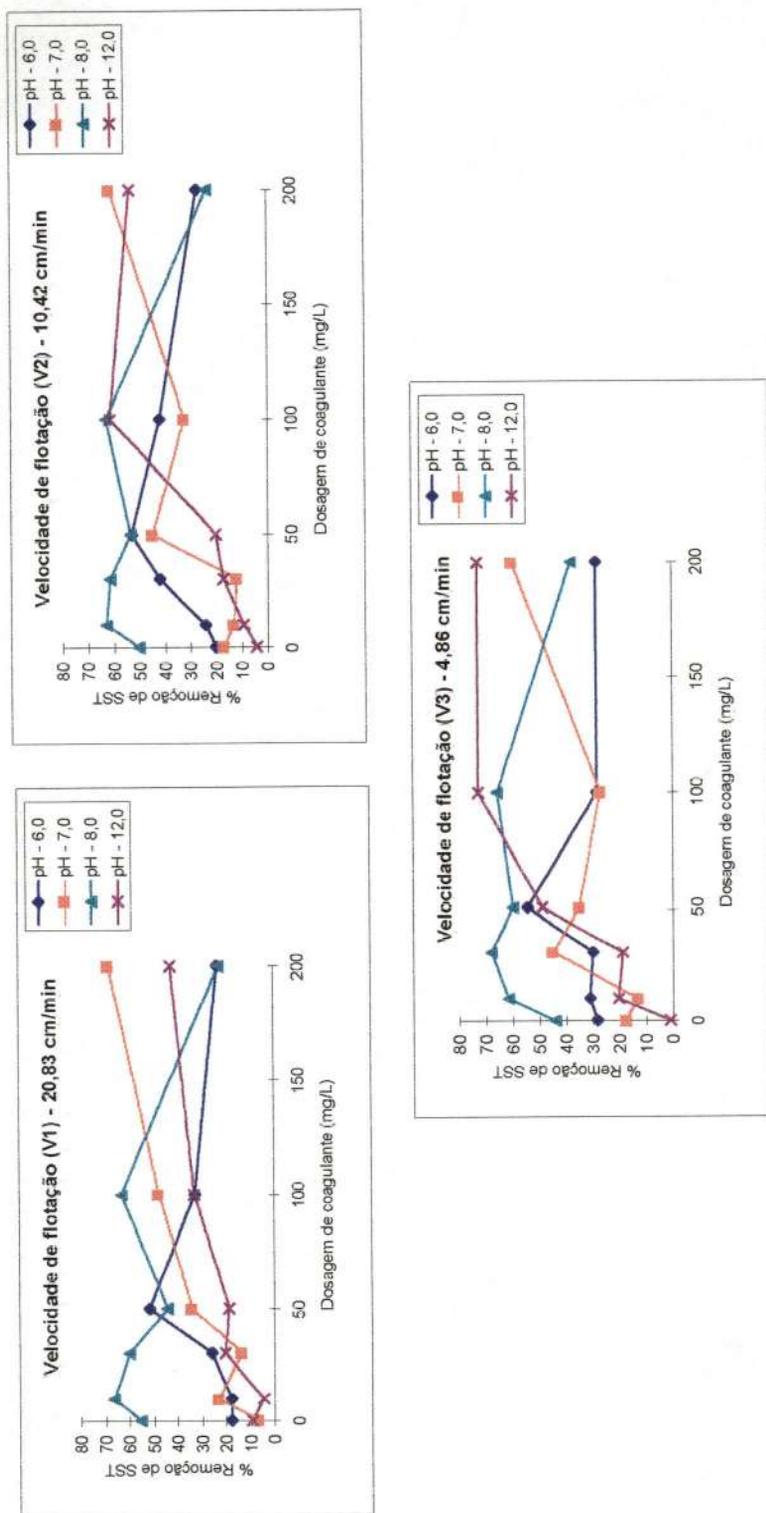


Figura 25 - Eficiência de remoção de SST do efluente bruto em função das dosagens de coagulante (sulfato ferroso), para cada velocidade de flotação e diferentes valores de pH.

É importante salientar que nos ensaios de coagulação-floculação-flotação foi utilizado polímero catiônico com dosagem de 0,2 mg/L, para todas as dosagens de coagulante e pH de coagulação investigados (item 3.2.3.2), como auxiliar de floculação. Portanto o fenômeno de coagulação-floculação predominante foi provavelmente a varredura (precipitação química). Este polímero segundo ⁸ODEGAARD (1979) apud PENETRA (1998), tende a atuar na neutralização de cargas negativas dos colóides das águas residuárias e geralmente tem peso molecular da ordem de 10^5 .

A discussão dos resultados de flotação será realizada para cada parâmetro individualmente. Assim serão analisadas primeiramente as Figuras 22 e 24, elaboradas a partir dos resultados da Tabela A2 (Anexo A) e posteriormente as Figuras 23 e 25 elaboradas com os resultados das Tabela A3 (Anexo A).

Com relação à Figura 22 será discutido o comportamento das curvas de flotação para cada pH de coagulação e velocidades de flotação analisadas.

As máximas eficiências de remoção de DQO e SST estão ilustradas na Tabela 14 e 15, respectivamente.

⁸ODEGAARD, H. (1979). Chemical Flocc formation of in Wstewater Treatment - An Introduction. *Prog. Wat. Techn.*, Supl. 1, p. 103-110, Pergamon Press. apud PENETRA, R.G. (1998) *Pós-tratamento físico-químico de efluentes de reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB)*. São Carlos. 140p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Tabela 14 - Máxima eficiência de remoção de DQO em função das dosagens de coagulante e velocidades de flotação para cada pH de coagulação.

Eficiência de remoção de DQO (%)				
pH	Velocidade de flotação (cm/min)			Dosagem de coagulante (mg/L)
	V1 - 20,83	V2 - 10,42	V3 - 4,86	
12,0	33,0	41,4	48,2	100
8,0	55,8	55,3	60,7	100
7,0	37,3	30,7	32,5	200
6,0	30,1	29,8	26,2	50
	27,5	28,4	29,2	200

Tabela 15 - Máxima eficiência de remoção de SST em função das dosagens de coagulante e velocidades de flotação para cada pH de coagulação.

Eficiência de remoção de SST (%)				
pH	Velocidade de flotação (cm/min)			Dosagem de coagulante (mg/L)
	V1 - 20,83	V2 - 10,42	V3 - 4,86	
12,0	33,3	61,9	73	100
8,0	66,6	63,5	61,9	10
	63,5	63,5	65,8	100
7,0	68,5	61,6	60,2	200
6,0	52	53,4	54,8	50

O gráfico da Figura 22, referente ao pH 12, e os resultados apresentados na Tabela 14 demonstram que a velocidade de flotação de 4,86 cm/min (V3) foi a que apresentou melhores resultados de remoção de DQO para todas as dosagens de coagulante utilizadas, seguida das curvas de flotação de 10,42 cm/min (V2) e 20,83 cm/min (V1), respectivamente. As dosagens de coagulante iguais a 10 mg/L, 30 mg/L e 50 mg/L apresentaram curvas de flotação com eficiência de remoção de DQO menor que o efluente bruto (sem adição de coagulante). A dosagem de coagulante de 100 mg/L foi a que apresentou melhor remoção para todas as velocidades de flotação.

Nos valores de pH iguais a 8,0; 7,0 e 6,0 pode-se verificar que a velocidade de flotação não foi o parâmetro mais importante na remoção de DQO mas sim a dosagem de coagulante. Isto porque ao analisar a Figura 22 observa-se que não houve diferenças consideráveis na eficiência de remoção deste parâmetro para as velocidades de flotação investigadas. Este fenômeno pode ser melhor observado na Figura 24.

De acordo com a Figura 22 e Tabela 14, para pH 8,0 a melhor dosagem de coagulante para todas as curvas de flotação foi igual a 100 mg/L. Com dosagem de coagulante de 200 mg/L, ocorreu decaimento na eficiência de remoção de DQO ao comparar com o efluente bruto e com as dosagens de coagulante iguais a 10, 30 e 50 mg/L. Este comportamento também ocorreu para a curva de SST ocorrendo provavelmente a desintegração e o arraste das partículas floculadas na flotação, indicando que a super dosagem de coagulante não foi benéfica para o efluente estudado e nas condições testadas.

Para pH 7,0 a dosagem de coagulante de 200 mg/L foi a que apresentou melhores resultados de remoção de DQO para todas as velocidades de flotação conforme ilustrado na Tabela 14.

No pH 6,0 foi observado que as dosagens de coagulante de 50 e 200 mg/L, foram as que apresentaram melhores eficiências de remoção de DQO para todas as velocidades de flotação investigadas, e as mesmas foram semelhantes.

Ao analisar os gráficos da Figura 24 observa-se que o melhor pH de coagulação foi 8,0 para todas as dosagens de coagulante, exceto a dosagem de 200 mg/L, e para todas as velocidades de flotação, seguido do pH 12.

A eficiência de remoção de SST está ilustrada nas Figuras 23 e 25. A Tabela 15 ilustra as máximas eficiências de remoção em função das dosagens de coagulante e velocidades de flotação para cada pH de coagulação.

De acordo com a Figura 23, para pH 12, a velocidade de flotação que apresentou melhores resultados de remoção de SST, foi V3 (4,86 cm/min), seguida de V2 (10,42 cm/min) e V1 (20,83 cm/min), respectivamente. Observa-se também eficiência de remoção crescente com o aumento das dosagens de coagulante, até a dosagem de 100 mg/L, principalmente para a velocidade de flotação de 10,42 cm/min (V2).

As curvas de flotação referentes ao pH 8,0 demonstram que a velocidade de flotação V3 foi a mais eficiente na remoção de SST a partir de dosagens de coagulante de 30 mg/L. A dosagem de coagulante de 10 e 100 mg/L, foram as mais eficientes na remoção de SST para todas as velocidades de flotação. Como ocorreu com a DQO (Figura 22), a remoção de SST para dosagem de coagulante de 200 mg/L diminuiu significativamente quando comparada com as demais dosagens, sendo inferior até ao efluente bruto (sem adição de coagulante).

O pH 7,0 apresentou eficiência de remoção crescente conforme aumentava a dosagem de coagulante, exceto para a dosagem de 100 mg/L, onde observou-se queda na remoção. A dosagem de 200 mg/L foi a que apresentou melhores resultados. Este comportamento é semelhante ao observado para a remoção de DQO (Figura 22).

Para pH 6,0 os melhores resultados foram obtidos com dosagem de coagulante de 50 mg/L para todas das velocidades de flotação.

Nos gráficos da Figura 25 e Tabela 15, observa-se que não houve um único valor de pH a apresentar melhores resultados de remoção de SST nas velocidades de flotação investigadas, mas sim variação de acordo com a dosagem de coagulante aplicada.

A partir dos resultados apresentados pode-se perceber que o pH de coagulação igual a 8,0 dosagem de coagulante igual a 100 mg/L e velocidade de flotação V3 foi a que apresentou os melhores resultados de remoção de DQO e SST.

4.2. -ETAPAS 3 e 4 - ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO /OZÔNIO DO EFLUENTE FLOTADO DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

4.2.1. DETERMINAÇÃO DAS DOSAGENS APLICADAS DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Para os ensaios de oxidação com ozônio foi determinado, primeiramente, a produção total do gerador para cada tempo de aplicação estabelecido (2, 5, 10, 15 e 20 minutos), conforme mostra a Tabela B1 (Anexo B) e a Figura 26. Este procedimento foi adotado com o objetivo de calcular as dosagens aplicadas de ozônio em cada câmara de contato, conforme descrito no item 3.4.1. Estas dosagens foram aplicadas tanto na etapa 3 quanto na etapa 4.

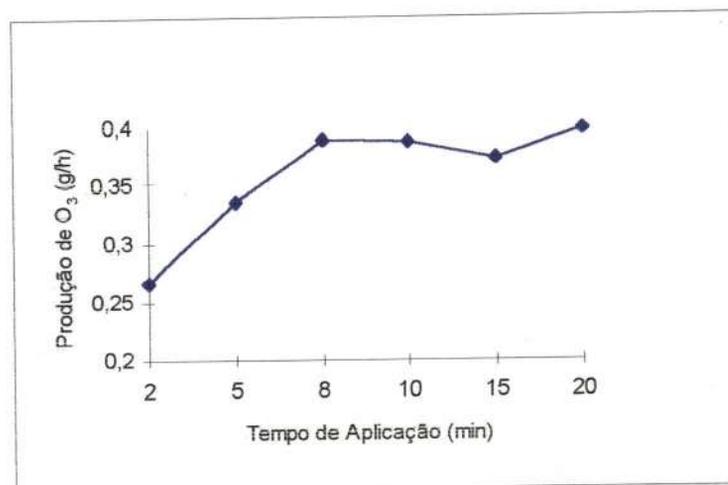


Figura 26 - Produção do gerador de ozônio em função dos tempos de aplicação de ozônio adotados.

Conhecendo-se as dosagens aplicadas de ozônio, foi possível determinar as dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio na Etapa 4, conforme ilustra a Tabela 16.

Tabela 16 - Produção total do gerador de ozônio e das dosagens de O_3 e H_2O_2 aplicadas em cada câmara de contato, referentes aos respectivos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação (minuto)	Produção Total (g/h)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)	Dosagem aplicada de H_2O_2 (mg/L)			
			H_2O_2/O_3 -0,2	H_2O_2/O_3 -0,4	H_2O_2/O_3 -0,6	H_2O_2/O_3 -0,8
2	0,27	2,2	0,4	0,9	1,3	1,8
5	0,34	7,0	1,4	2,8	4,2	5,6
10	0,39	16,1	3,2	6,4	9,7	12,91
15	0,37	23,4	4,7	9,3	14,0	18,7
20	0,40	33,1	6,6	13,2	19,9	26,5

Nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 , determinou-se, primeiramente, a concentração da solução comercial de peróxido de hidrogênio, de acordo com o método volumétrico do permanganato de potássio, descrito no item 3.5.1.1. A concentração encontrada foi igual a 306 g/L, não diferindo muito da concentração teórica (de acordo com as informações do rótulo do frasco) de 336 g/L. Com esta concentração e conhecendo-se as dosagens de peróxido de hidrogênio a serem aplicadas para cada relação H_2O_2/O_3 (Tabela 16) foi possível determinar o volume de peróxido de hidrogênio a ser aplicado para cada tempo de aplicação de ozônio adotado em cada relação H_2O_2/O_3 , calculado conforme descrito no item 3.5.1.1. e cujos resultados estão na Tabela 17.

Tabela 17 - Volume aplicado de H_2O_2 em cada câmara de contato, referentes aos respectivos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos para os ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação (minuto)	Volume (mL) aplicado de H_2O_2 (306g/L)			
	H_2O_2/O_3 -0,2	H_2O_2/O_3 -0,4	H_2O_2/O_3 -0,6	H_2O_2/O_3 -0,8
2	1,5	2,9	4,4	5,8
5	4,6	9,2	13,7	18,3
10	10,6	21,1	31,6	42,2
15	15,3	30,6	45,8	61,1
20	21,7	43,3	65,0	86,7

4.2.2. DETERMINAÇÃO DO EXCESSO DE GÁS OZÔNIO ("OFF-GAS")

Nos ensaios de oxidação com O_3 e com H_2O_2/O_3 para todos os tempos de aplicação de ozônio adotados e para todas as relações H_2O_2/O_3 investigadas, provavelmente não ocorreu escape do gás das câmaras de contato, uma vez que a solução de KI 2% presente nas câmaras "off-gas" não mudou de cor, indicando portanto ausência de ozônio nas mesmas. Desta maneira, a coluna (6) de destruição do excesso de gás ozônio proveniente das câmaras de "off-gas" e do tubo (2) do conjunto piloto de ozonização (item 3.3.1.), não foi utilizada.

4.2.3. DETERMINAÇÃO DO RESIDUAL DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O residual de ozônio na fase líquida não foi possível de ser determinado pelo método adotado (DPD, descrito no item 2.6.3.2.) devido à elevada coloração azul do efluente, que interferiu com o método impossibilitando o emprego do mesmo.

O residual de peróxido de hidrogênio no efluente, não pôde ser determinado, pois durante a pesquisa, o produto químico utilizado no método adotado não foi possível de ser adquirido.

4.2.4. BALANÇO DE MASSA DO SISTEMA DE OXIDAÇÃO

Conforme explicado no item 2.6.3.1, ao aplicar ozônio na câmara de contato contendo efluente, uma parcela deste gás reage com os compostos orgânicos e inorgânicos, outra parcela escapa da câmara de contato ("off-gas") e outra permanece como residual na fase líquida. Portanto, conhecendo-se a dosagem aplicada, a de saída e o residual, é possível determinar o consumo de ozônio na oxidação do efluente por meio do seguinte balanço de massa do sistema:

$$D_c = D_e - D_s - D_r \quad (57)$$

D_c : dosagem de consumo (mg/L)

D_e : dosagem de entrada ou aplicada (mg/L)

D_s : dosagem saída ou de escape (mg/L)

D_r : dosagem residual (mg/L)

Desta maneira, ao realizar os ensaios de oxidação aplicando O_3 e H_2O_2/O_3 , é necessário que se faça o balanço de massa do sistema de oxidação pois a discussão dos resultados envolve a dosagem consumida destes oxidantes.

As dosagens aplicadas de ozônio estão representadas na Tabela 16. Nestes ensaios não foi detectado "off-gas" (item 4.2.3.) e uma vez que o ozônio dissolvido é extremamente reativo, é muito provável que todo ozônio aplicado nas câmaras de contato foi consumido, não havendo provavelmente, residual na fase líquida. Assim o balanço de massa resultante ficou:

$$D_c = D_e \quad (58)$$

Portanto, as dosagens consumidas de ozônio nos ensaios de oxidação do efluente foram iguais às aplicadas nas câmaras de contato, para cada tempo de aplicação estabelecido.

O balanço de massa para os ensaios utilizando H_2O_2/O_3 inclui o balanço para o ozônio conforme demonstrado acima e outro para o peróxido de hidrogênio. Isto porque, conforme explicado no item 2.7.1.1., ao aplicar peróxido de hidrogênio na câmara de contato, uma parcela deste oxidante reage com os compostos orgânicos e inorgânicos presentes no efluente e outra parcela permanece como residual na fase líquida. Desta maneira, a dosagem consumida de peróxido de hidrogênio é igual a diferença entre a dosagem aplicada e o residual no efluente após o término do tempo de oxidação:

$$D_c = D_e - D_r \quad (59)$$

D_c : dosagem de consumo (mg/L)

D_e : dosagem de entrada ou aplicada (mg/L)

D_r : dosagem residual (mg/L)

Para determinar a dosagem consumida de peróxido de hidrogênio e ozônio para cada relação H_2O_2/O_3 , é necessário fazer portanto um balanço de massa para o peróxido de hidrogênio e outro para o ozônio. Como as dosagens aplicadas de ozônio são as mesmas aplicadas na Etapa 3, basta fazer o balanço para o peróxido de hidrogênio.

As dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio estão ilustradas na Tabela 16. Conforme explicado nos itens 3.5.2.1. e 4.2.4., não foi possível determinar o residual de peróxido de hidrogênio no efluente oxidado. Mas ao assumir que todo o ozônio aplicado às câmaras de contato foi consumido, é provável que o peróxido de hidrogênio também seja consumido pois como descrito nos itens 2.3.1.1. e 2.3.2., por ser um ácido fraco, ao entrar em contato com solução aquosa, dissocia-se rapidamente originando o íon hidroperóxido (HO_2^-), o qual inicia o processo de cadeia cíclica de decomposição do ozônio.

Desta maneira, assumindo que não houve dosagens residuais de H_2O_2 , o balanço de massa resultante ficou:

$$D_c = D_e \quad (60)$$

Portanto, nessas condições, pode-se considerar que as dosagens consumidas de peróxido de hidrogênio foram iguais às aplicadas nas câmaras de contato.

De acordo com o exposto acima, conclui-se que nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 , as dosagens consumidas de ozônio foram iguais às dosagens aplicadas às câmaras de contato, para cada tempo de aplicação estabelecido. O mesmo pode ser concluído para o peróxido de hidrogênio para os tempos de aplicação de ozônio

estabelecidos em cada relação H_2O_2/O_3 adotada. Portanto o balanço de massa do sistema pode ser observado na Tabela 16.

É importante salientar que nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI, conforme aumentou o tempo de oxidação, aumentou também a dosagem deste oxidante aplicada na câmara de contato. Desta maneira, nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 para cada relação estudada, conforme aumentava o tempo de aplicação de ozônio, dosagens maiores de ozônio e peróxido de hidrogênio foram aplicadas nas câmaras de contato.

Como os gráficos foram construídos em função do tempo de aplicação de ozônio, a discussão dos resultados será realizada utilizando este termo.

4.2.5. OXIDAÇÃO DO EFLUENTE

4.2.5.1. OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO/OZÔNIO

Neste item serão apresentados os resultados e discussões referentes aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. Para cada ensaio de oxidação foi coletado efluente na indústria, sendo que para os ensaios com nas relações 0,2 e 0,4; 0,6 e 0,8 as amostras foram as mesmas.

4.2.5.1.1. ALCALINIDADE

A Tabela 18 apresenta os resultados das alcalinidades bicarbonato e carbonato do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI, em relação aos valores de pH, sem oxidação.

A Tabela 19 apresenta a variação das alcalinidades bicarbonato e carbonato em função do tempo de aplicação de ozônio, após os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 . As dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 18 - Alcalinidades bicarbonato e carbonato do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI sem oxidação

Amostras	Alcalinidade bicarbonato (mgCaCO ₃ /L)				
	A	B	B	C	C
pH	O ₃	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8
6	945	580	566	1348	960
7	1880	1152	952	2184	1732
8	2248	1248	1392	3240	2980
12	1248	384	489,7	2655,3	2544
	Alcalinidade			carbonato	
12	2400	2496	2346,7	2553,2	2496

Tabela 19 - Alcalinidades bicarbonato e carbonato durante os ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Ensaio de oxidação	Tempo de Aplicação (min)	Alcalinidade bicarbonato (mg CaCO ₃ /L)				Amostras
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	
O₃	0	945	1880	2248	1248	A
	2	912	1824	2112	1248	
	5	880	1776	2064	1200	
	10	864	1728	1972	1209,6	
	15	852	1680	1972	1104	
	20	834	1648	1948	1056	
H₂O₂/O₃=0,2	0	580	1152	1248	384	B
	2	566	1114	1200	364,8	
	5	542	1104	1152	345,6	
	10	528	1056	1104	345,6	
	15	528	1028	1104	336	
	20	520	1012	1076	336	
H₂O₂/O₃=0,4	0	566	952	1392	489,7	B
	2	548	912	1344	480	
	5	528	896	1258	441,6	
	10	518	864	1200	422,4	
	15	502	848	1192	412,8	
	20	496	832	1192	432	
H₂O₂/O₃=0,6	0	1348	2184	3240	2655,3	C
	2	1312	2084	3200	2592	
	5	1268	2016	3120	2544	
	10	1246	1980	3120	2592	
	15	1196	1920	3024	2496	
	20	1182	1920	2880	2400	
H₂O₂/O₃=0,8	0	960	1732	2980	2544	C
	2	924	1680	2880	2352	
	5	884	1632	2784	2208	
	10	880	1584	2736	2112	
	15	846	1536	2688	2064	
	20	838	1536	2640	2016	
Alcalinidade carbonato (mg CaCO ₃ /L)						
Tempo de aplicação (min)	pH	O₃	H₂O₂/O₃=0,2	H₂O₂/O₃=0,4	H₂O₂/O₃=0,6	H₂O₂/O₃=0,8
0	12	2400	2496	2346,7	2553,2	2496
2	12	2304	2304	2208	2304	2208
5	12	2208	2400	2150,4	2016	2400
10	12	2150,4	2304	2016	1920	2304
15	12	2112	2304	1920	1728	2496
20	12	2112	2208	1824	1632	2400

A partir dos resultados da Tabela 18, pode-se observar que o efluente flotado da indústria Têxtil CAFI sem oxidação, apresentou elevada alcalinidade bicarbonato para todos os valores de pH analisados (6,0; 7,0; 8,0 e 12,0), a qual aumentou conforme aumentava o pH de oxidação. O pH 12,0 apresentou elevada alcalinidade carbonato. Esta característica do efluente muito provavelmente interferiu nos ensaios de oxidação conforme será explicado a seguir.

A partir dos resultados da Tabela 19 pode-se observar que nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8, as alcalinidades bicarbonato e carbonato diminuíram conforme aumentou o tempo de aplicação de ozônio para todos os valores de pH (6,0; 7,0; 8,0 e 12,0).

Os resultados de alcalinidade bicarbonato em pH 12,0 foram devidos a problemas apresentados no pHmêtro utilizado, pois neste pH não há alcalinidade bicarbonato. Estes resultados, entretanto, não alteram a discussão uma vez que o efluente com pH 12,0 apresentou alcalinidade carbonato que também é um agente inibidor da decomposição do ozônio, conforme será explicado adiante.

Como a dosagem consumida de ozônio foi igual à dosagem aplicada, com o aumento do tempo de aplicação dosagens maiores de ozônio e peróxido de hidrogênio estavam disponíveis para a oxidação, resultando, provavelmente, na geração de ácidos, decorrente da mineralização de algumas substâncias orgânicas presentes no efluente. Os ácidos gerados podem ter consumido a alcalinidade

A alcalinidade é classificada em alcalinidade hidróxido, bicarbonato e carbonato. Este parâmetro tem forte influência nos ensaios de oxidação com O_3 , agindo no mecanismo de decomposição deste oxidante e conseqüentemente no tipo de reação (direta ou indireta) com os compostos orgânicos presentes em uma água residuária. Isto porque, conforme citado no item 2.3.1.1. os íons hidroxila (OH^-) agem como iniciadores da reação indireta tipo radical livre, ou seja, são capazes de induzir a formação do íon superóxido (O_2^-) a partir de uma molécula de ozônio (O_3). Já os íons carbonato e bicarbonato agem como inibidores na decomposição do ozônio, pois são capazes de consumir radicais hidroxil (OH) sem regenerar o ânion superóxido, diminuindo a velocidade de decomposição do ozônio na água. Deste modo dois resultados diferentes podem ocorrer: mais ozônio estará disponível para as

reações diretas as quais são seletivas, e menos oxidações induzidas pelo radical OH (reações indiretas tipo radical livre) ocorrerá (LANGLAIS et al, 1991).

Entretanto quando o pH de ozonização for suficientemente elevado a ponto de produzir íons hidroxila em quantidade superior à consumida pelos íons carbonatos e bicarbonatos, a interferência destes últimos como agentes inibidores da decomposição do ozônio será diminuída, resultando na predominância do mecanismo da reação indireta sobre a reação direta. Esta hipótese é reforçada uma vez que, segundo RICE (1980), a reação indireta pode ainda ser beneficiada, pelo fato da decomposição do ozônio pelos íons hidroxila (OH⁻) superar a velocidade de ataque direto do ozônio ao soluto a ser oxidado. Este processo é adicionalmente acelerado pela reação em cadeia em direção à formação de mais radicais hidroxil.

4.2.5.1.2. PH, DQO E COR VERDADEIRA

As Figuras 27 e 28, referentes aos resultados das Tabelas B3 e B4 (Anexo B), apresentam os resultados de DQO e Cor Verdadeira.

Estes resultados são apresentados na forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função dos tempos de aplicação de ozônio para os diferentes valores de pH adotados. Cada gráfico que compõe estas figuras representa os ensaios de oxidação com O₃ e com as relações H₂O₂/O₃ adotadas (0,2; 0,4; 0,6; 0,8), e permitem avaliar quais os tempos de aplicação de ozônio e quais as razões H₂O₂/O₃ mais eficientes na remoção dos parâmetros analisados, bem como a influência do pH nas reações de oxidação.

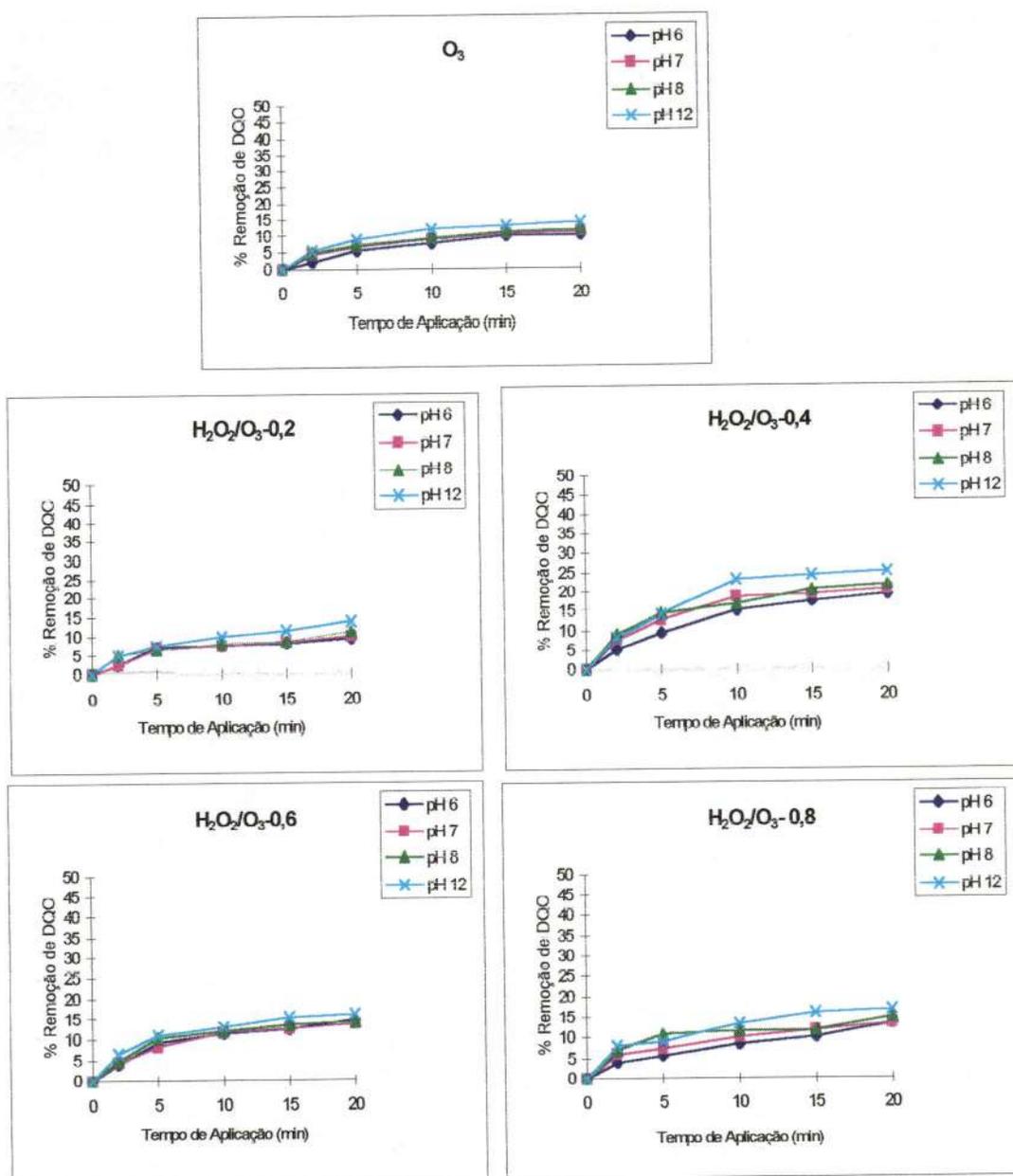


Figura 27 - Eficiência de remoção de DQO em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI



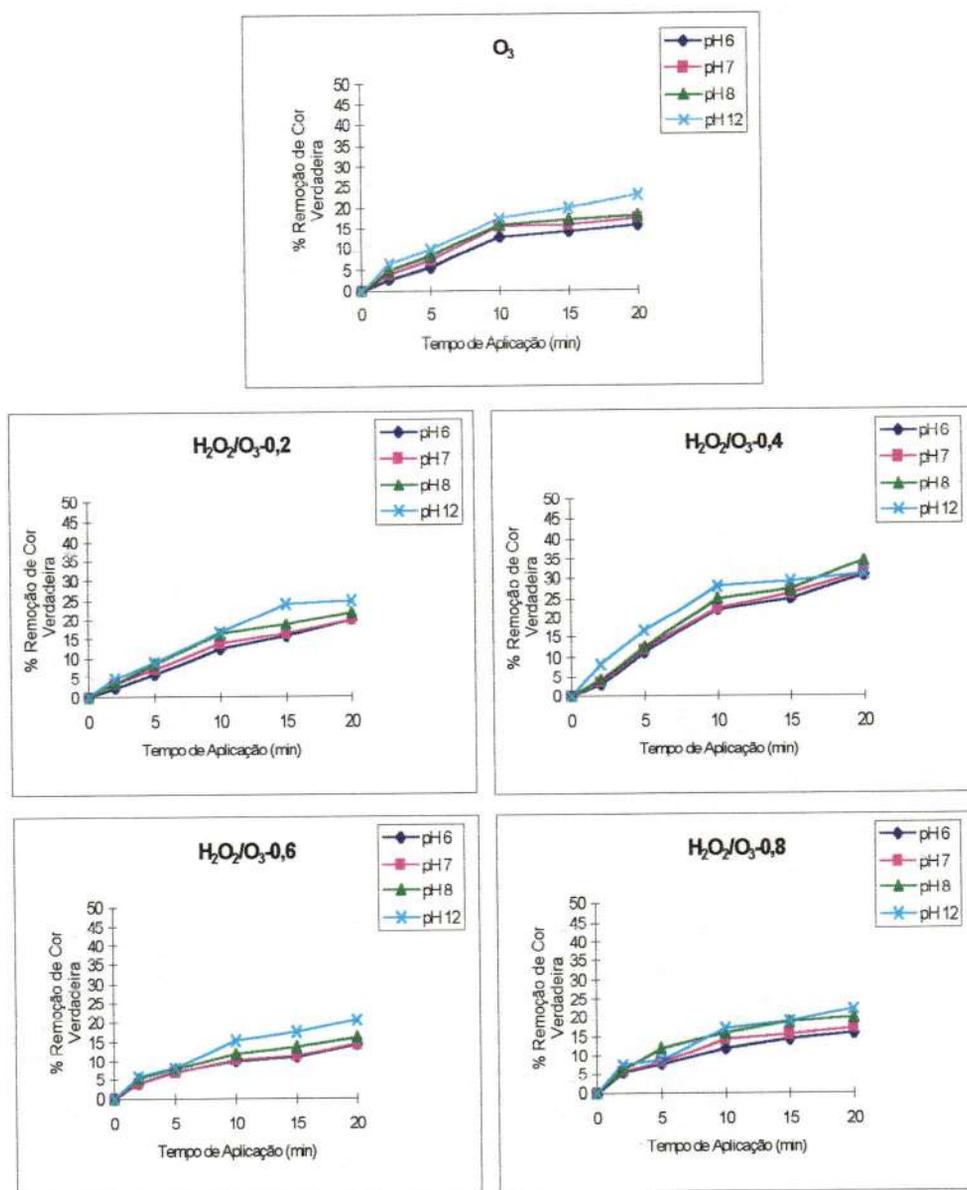


Figura 28 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

A partir dos resultados de remoção de DQO e Cor Verdadeira, ilustrados nas Figuras 27 e 28 e nas Tabelas B3 e B4 (Anexo B), pode-se observar que o pH de oxidação não apresentou significativa influência nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 , em todas as relações H_2O_2/O_3 investigadas.

Os resultados para a discussão das eficiências de remoção de DQO e Cor Verdadeira serão apresentados para o efluente com pH 12,0 e tempos de aplicação de ozônio de 10 e 20 minutos. Isto porque o pH 12,0 foi o que apresentou os melhores resultados e a eficiência de remoção foi crescente, até o tempo de aplicação de 10 minutos. A partir deste tempo de aplicação, o aumento na remoção de DQO não foi elevado ao considerar as dosagens de oxidantes utilizadas.

As Tabelas 20 e 21 apresentam as eficiências de remoção de DQO e Cor Verdadeira para o efluente oxidado com pH 12 e tempos de aplicação de ozônio de 10 e 20 minutos.

↙ Tabela 20 - Eficiência de remoção de DQO nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 12 e tempos de aplicação de ozônio de 10 e 20 minutos

tempo de aplicação (min)	Remoção DQO (%)				
	O_3	H_2O_2/O_3 -0,2	H_2O_2/O_3 -0,4	H_2O_2/O_3 -0,6	H_2O_2/O_3 -0,8
10	12	10	23,2	13	13,3
20	14,2	13,7	25,2	16	16,7

↙ Tabela 21 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 12 e tempos de aplicação de ozônio de 10 e 20 minutos

tempo de aplicação (min)	Remoção Cor (%)				
	O_3	H_2O_2/O_3 -0,2	H_2O_2/O_3 -0,4	H_2O_2/O_3 -0,6	H_2O_2/O_3 -0,8
10	17,5	16,7	27,9	15,3	17,1
20	23	25	30,8	20,4	22,3

Ao analisar o pH no ensaio com O_3 somente, apresentado pelas Figuras 27 e 28 observa-se que em pH 6, 7 e 8, onde há poucos íons hidroxila (OH^-) em solução, aliado à elevada alcalinidade bicarbonato e carbonato presente no efluente (Tabela 19) é muito provável que as reações diretas do O_3 molecular com os solutos presentes em solução, tenha predominado sobre as reações indiretas mediadas pelos radicais hidroxil (OH^-). Já em pH 12, as reações indiretas provavelmente predominaram, pois neste valor de pH, há bastante íons hidroxila em solução, os quais são capazes de iniciar a decomposição do ozônio a radicais hidroxil, e com isso favorecer as reações indiretas tipo radical. Como as curvas de remoção para os valores de pH 6, 7 e 8 foram sempre menores que a apresentada pelo pH 12, é muito provável que os compostos presentes no efluente foram pouco reativos ao O_3 molecular sendo mais facilmente oxidados pelos radicais OH^- . Assim sendo, a curva de remoção para o pH 12 apresentaria resultados melhores se não houvesse a presença elevada dos íons carbonatos, os quais inibem a decomposição do ozônio a radicais OH^- e com isso interferem na reação indireta tipo radical do ozônio com os compostos presentes em solução.

Ao analisar os gráficos para os ensaios com H_2O_2/O_3 , onde as reações indiretas mediadas pelos radicais OH^- são induzidas pela presença do peróxido de hidrogênio, observa-se resultados melhores que o apresentado para o ensaio com O_3 somente, confirmando que os compostos presentes no efluente são pouco reativos ao O_3 molecular e muito mais reativos à oxidação pelos radicais OH^- intermediários.

Analisando ainda os gráficos relativos aos ensaios com H_2O_2/O_3 , verifica-se que o pH não apresentou significativa influência na oxidação do efluente, uma vez que as curvas de remoção para todos os valores de pH foram semelhantes. Estes resultados fazem levantar a hipótese de que a decomposição do ozônio pelos íons hidroperóxidos (HO_2^-) foi mais rápida que a iniciada pelos íons hidroxila (OH^-). Esta hipótese é reforçada ao verificar que os resultados nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 foram melhores que nos ensaios com O_3 , onde somente os íons hidroxila estavam disponíveis para a iniciar a decomposição do ozônio. Segundo LANGLAIS et al (1991), as reações indiretas promovidas pelos radicais hidroxil (OH^-) podem reagir facilmente e rapidamente com os vários constituintes orgânicos encontrados na

água, uma vez que estes radicais são conhecidos por serem mais reativos e menos seletivos em suas reações quando comparados com o ozônio.

Como os melhores resultados foram obtidos com a oxidação com H_2O_2/O_3 , é muito provável que as reações indiretas predominaram sobre as reações diretas. Assim, era de se esperar que conforme aumentasse a relação H_2O_2/O_3 , o pH de oxidação e o tempo de aplicação do ozônio nas câmaras de contato, a eficiência de remoção de DQO e Cor Verdadeira também aumentasse, uma vez que relações H_2O_2/O_3 maiores e tempos de aplicação de ozônio mais longos, significa maior dosagem aplicada de peróxido de hidrogênio e de ozônio.

Com o pH de oxidação igual a 12,0 e elevadas dosagens de peróxido de hidrogênio, mais íons hidroxila (OH^-) e íons hidroperóxido (HO_2^-) estão disponíveis para iniciar o processo de cadeia cíclica de decomposição do ozônio resultando na formação mais efetiva de radicais OH e desta maneira podem dar continuidade à reação indireta do ozônio. Além do mais, a iniciação da decomposição do ozônio pelo íon hidroperóxido é muito mais rápida que a iniciada pelo íon hidroxila, uma vez que a constante de velocidade de decomposição do ozônio na presença do íon hidroperóxido é igual a $k = 5,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ enquanto na presença de íons hidroxila é igual a $k = 7,0 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e em ambos os processos a decomposição do ozônio supera a velocidade de ataque direto deste oxidante ao soluto a ser oxidado (BULL & ZEFF, 1991; RICE, 1980).

Entretanto, de acordo com as Tabelas 20 e 21 e as Figuras 27 e 28, as relações H_2O_2/O_3 - 0,6 e 0,8 apresentaram curvas de eficiência de remoção de DQO e Cor Verdadeira inferior à relação H_2O_2/O_3 - 0,4. Ao observar as curvas de remoção para o pH 12, em todas as relações H_2O_2/O_3 investigadas, verifica-se também que os resultados foram semelhantes aos apresentados pelos demais valores de pH. Nos ensaios com H_2O_2/O_3 e em elevado pH, há o predomínio de íons hidroxila, juntamente com a presença do íon hidroperóxido, proveniente da dissociação do peróxido de hidrogênio adicionado no efluente. Sob condições de elevado pH e altas concentrações de íons hidroperóxidos, pode ter ocorrido rápida formação de radicais HO_2 e OH a partir da reação do ozônio com HO_2^- . Quando formados rapidamente, estes radicais reagem resultando em O_2 e H_2O , superando a velocidade de

decomposição do ozônio e com isso favorecem as reações diretas desta gás, e inibem a oxidação de alguns compostos orgânicos presentes no efluente, principalmente os que não são reativos à ação direta do ozônio molecular (BULL & ZEFF, 1991).

Esta hipótese pode tanto explicar a semelhança nas curvas de remoção em relação ao pH quanto o decaimento nas eficiências de remoção nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 nas relações 0,6 e 0,8. Entretanto, para estas relações, um outro fator que provavelmente pode ter interferido foi o aumento nas concentrações de ST e SST presentes no efluente, conforme observado nas Tabelas B5 a B10 (Anexo B), uma vez que durante os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 - 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 não foi verificado significativo aumento nas concentrações iniciais de DQO e Cor Verdadeira.

Segundo LANGLAIS et al (1991), fatores como estrutura molecular do composto orgânico oxidado e subprodutos intermediários da oxidação do composto orgânico também podem interferir na ozonização. Isto porque os subprodutos intermediários podem catalisar e conseqüentemente acelerar a decomposição do ozônio, ou sequestrar os radicais livres hidroxil, extinguindo a reação em cadeia e desta forma estabilizar o ozônio e torná-lo disponível para a reação direta.

Os resultados muito provavelmente seriam bem melhores se não tivesse tido a interferência dos íons sulfetos presente no efluente, uma vez que o ozônio é consumido para oxidar o sulfeto a sulfato, conforme explicado nos itens 4.1.2. e 4.1.4.

As Figuras 27 e 28 e Tabelas 20 e 21, demonstram ainda, que o processo avançado de oxidação com emprego de O_3 e H_2O_2/O_3 , para o efluente estudado e nas condições investigadas, apresentou resultados de remoção de Cor Verdadeira ligeiramente melhores em relação à DQO. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos desenvolvidos por LIN & LIN (1993) como também GÄHR et al. (1994), BESZEDITS (1980) e LIN & LIU (1994).

Segundo GÄHR et al. (1994), os processos de oxidação removem a cor de efluentes industriais pela quebra das ligações dos compostos orgânicos policíclicos que alternam simples e duplas ligações, abrindo assim a molécula para clarificar a água. A DQO é removida pela oxidação completa dos compostos orgânicos.

Portanto no presente trabalho, o processo de oxidação provavelmente não mineralizou as complexas moléculas corantes. Da parcela que foi oxidada, provavelmente houve formação de moléculas de menor peso molecular, que não foram degradadas eficientemente pela contínua ozonização. Deste modo, ocorreu melhor remoção de cor, mas as moléculas orgânicas pequenas ainda apresentaram demanda por oxigênio.

4.2.5.1.3. SÓLIDOS

As Figuras 29 a 34, referentes aos resultados das Tabelas B5 a B13 (Anexo B), apresentam os resultados de ST, STV, SST, SSV, SDT e SDV, respectivamente.

Estes resultados são apresentados na forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função dos tempos de aplicação de ozônio para os diferentes valores de pH adotados. Cada gráfico que compõe estas Figuras representa os ensaios de oxidação com O_3 e com as relações H_2O_2/O_3 adotadas (0,2; 0,4; 0,6; 0,8), e permitem avaliar quais os tempos de aplicação de ozônio e quais as razões H_2O_2/O_3 mais eficientes na remoção dos parâmetros analisados, bem como a influência do pH nas reações de oxidação.

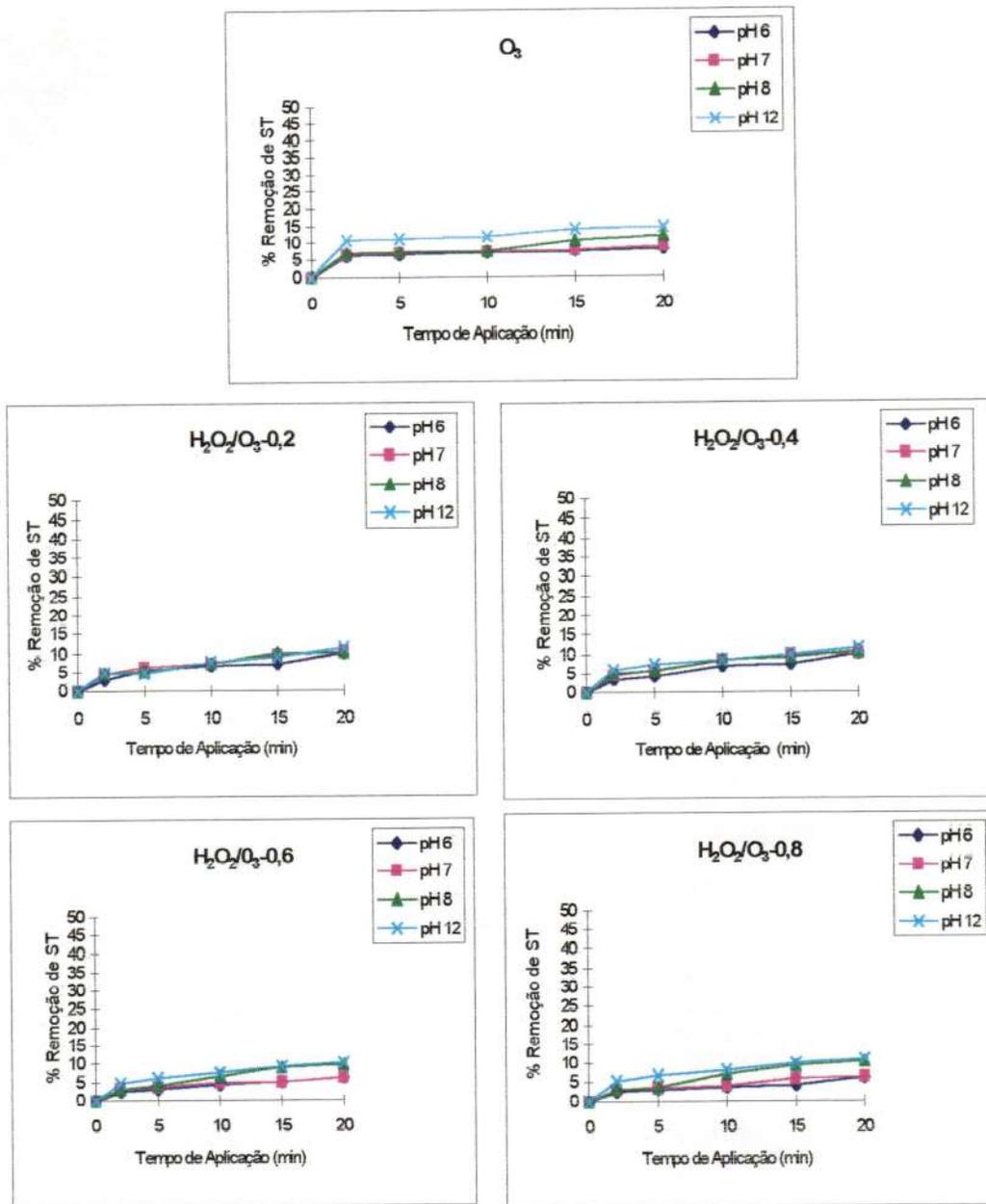


Figura 29 - Eficiência de remoção de ST em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

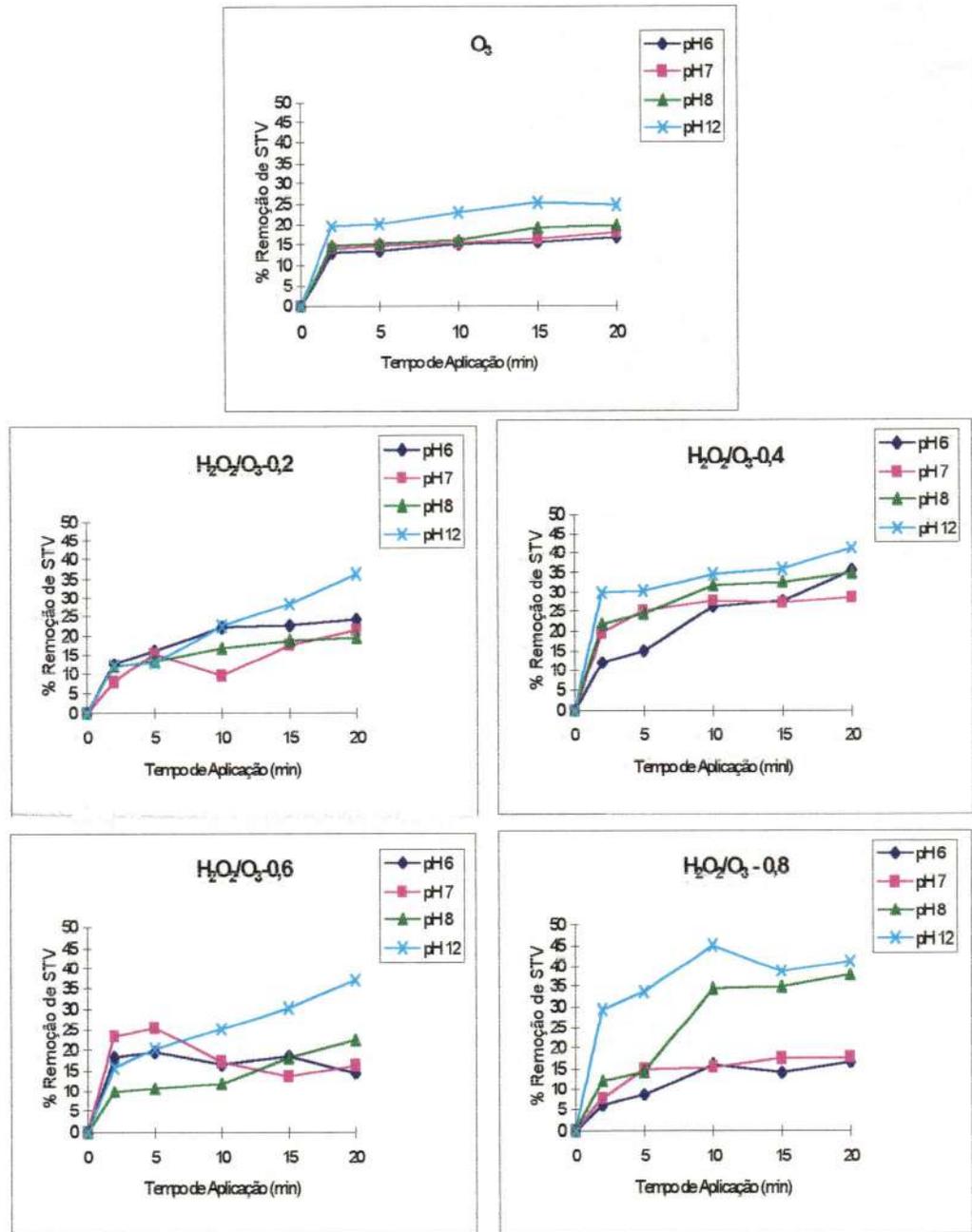


Figura 30 - Eficiência de remoção de STV em função dos tempos de aplicação de ozônio obtida, nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

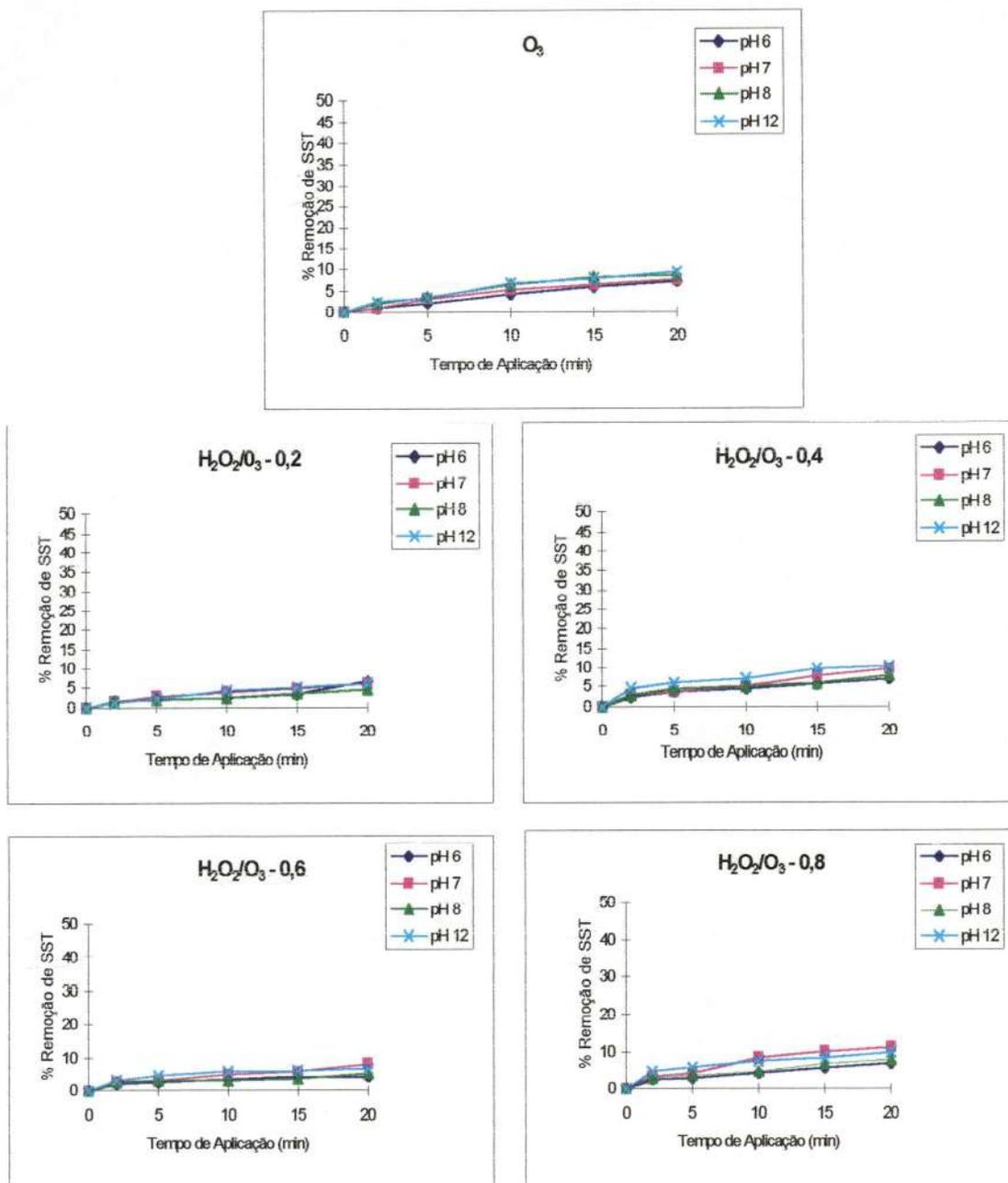


Figura 31- Eficiência de remoção de SST em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

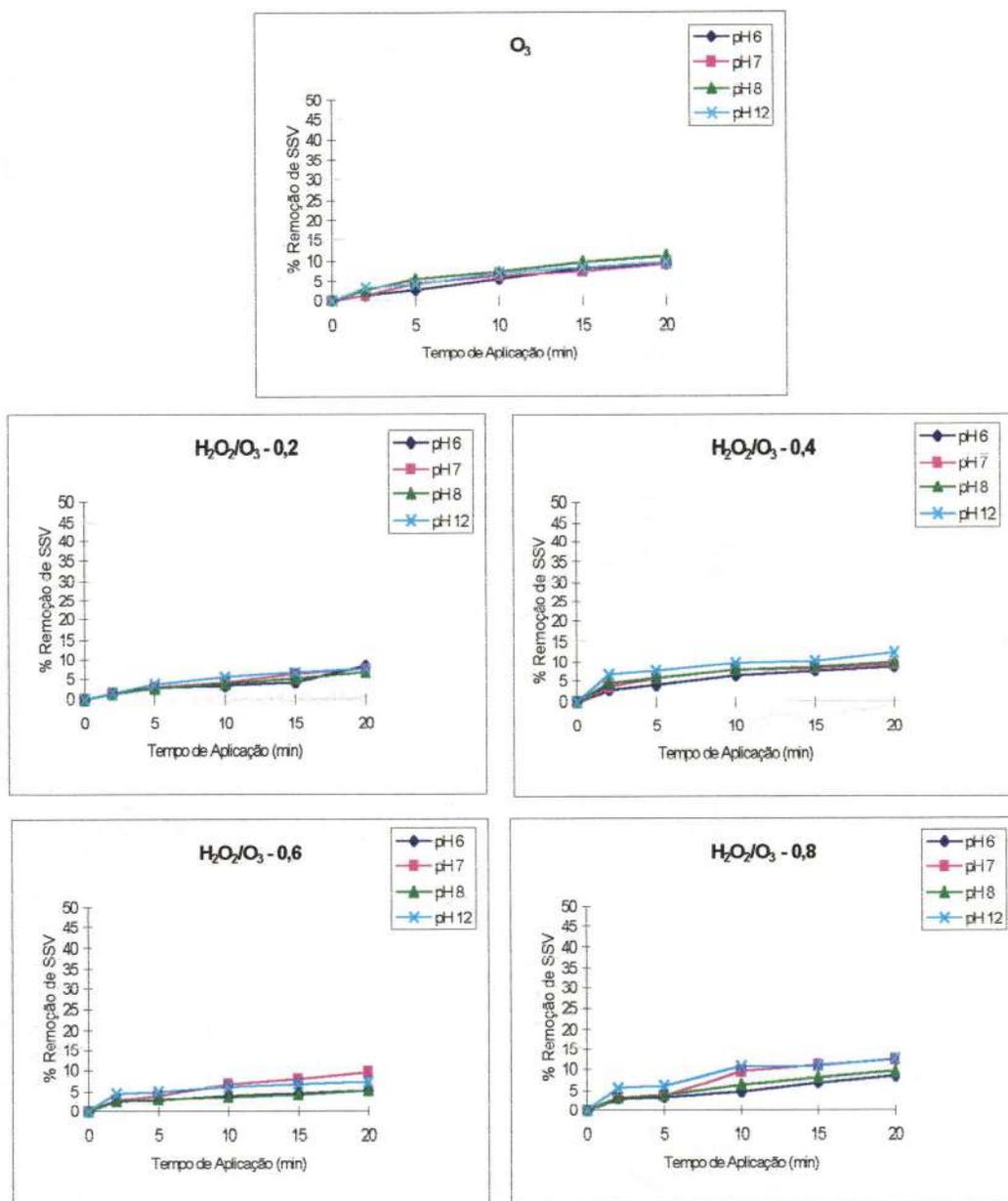


Figura 32 - Eficiência de remoção de SSV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

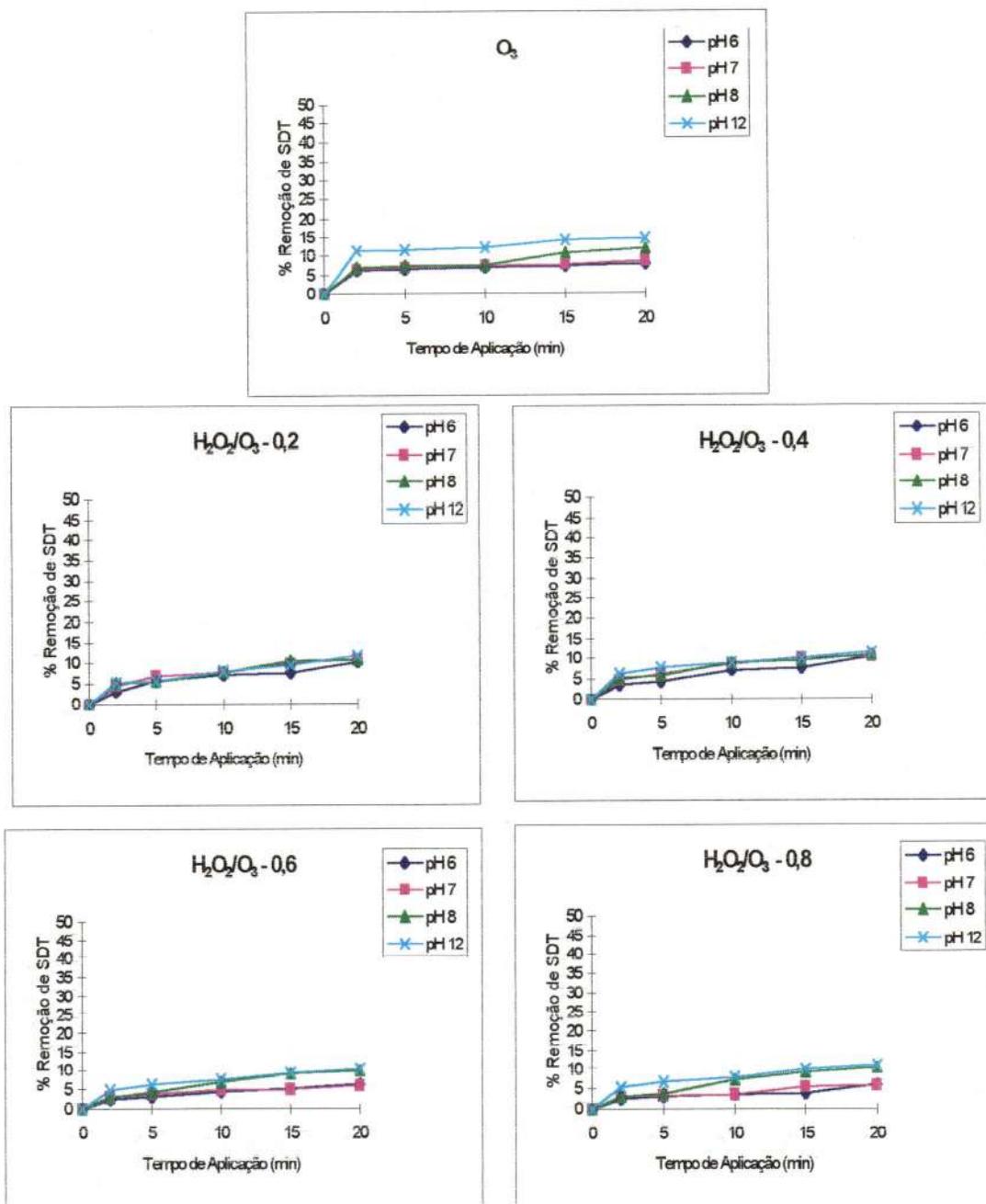


Figura 33 - Eficiência de remoção de SDT em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

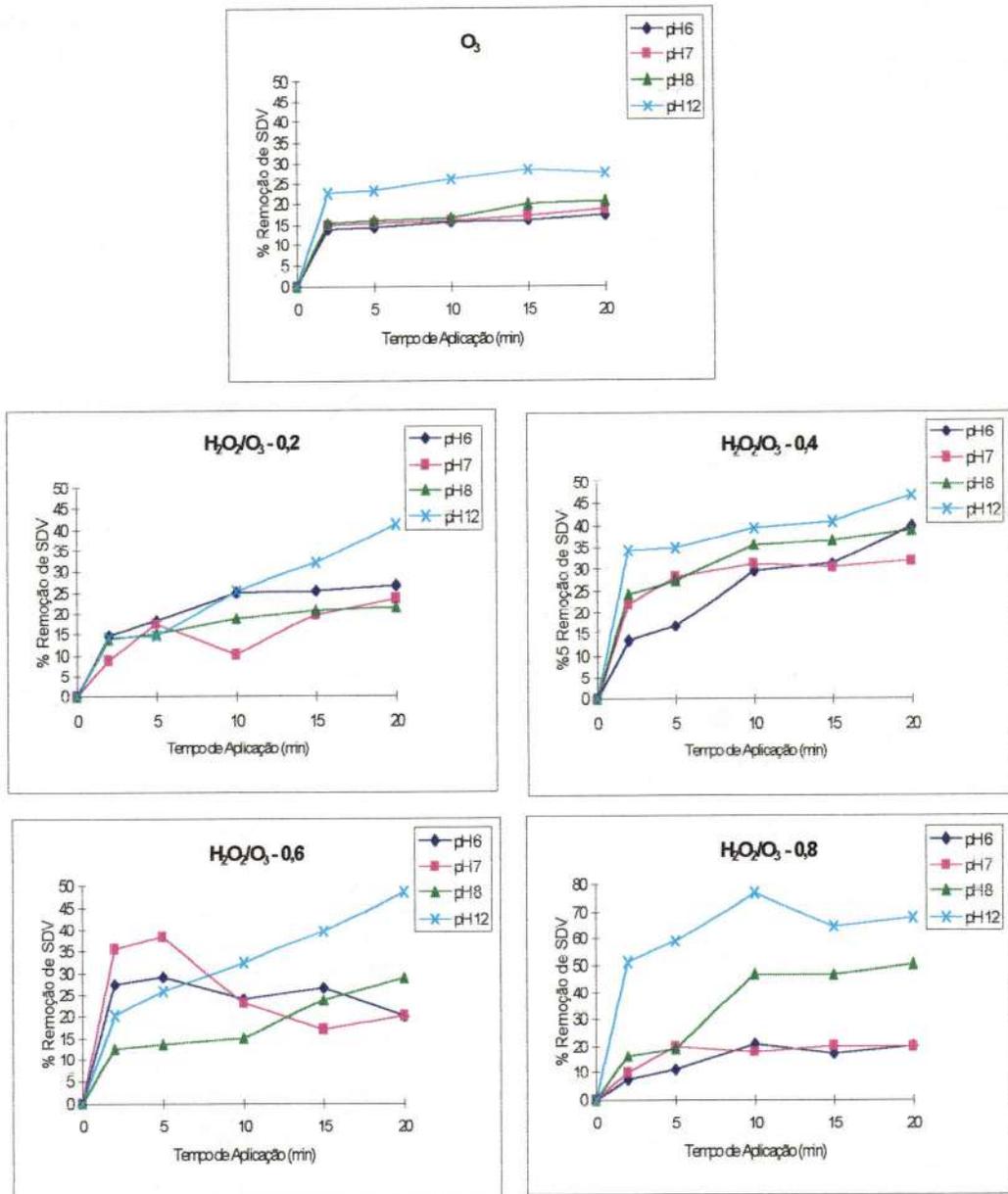


Figura 34 - Eficiência de remoção de SDV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 29 a 34, pode-se observar que no ensaio de oxidação com O_3 e nos os ensaios com H_2O_2/O_3 em todas as relações H_2O_2/O_3 investigadas, a variação na remoção de ST, SST e SDT foi irrisória tanto no que diz respeito ao tempo de aplicação de ozônio quanto ao pH de oxidação.

Ao comparar os ensaios de oxidação com O_3 e com H_2O_2/O_3 não foi verificada variação significativa na remoção de ST, SST e SDT entre a oxidação do efluente com O_3 e com H_2O_2/O_3 , e nem entre as relações H_2O_2/O_3 .

A máxima remoção de ST e SDT foi atingida no pH de oxidação igual a 12,0 e tempo de aplicação de ozônio de 20 minutos, tanto na oxidação com O_3 quanto com H_2O_2/O_3 . Para os SST a máxima remoção foi também atingida no tempo de aplicação de 20 minutos, mas o pH variou. As máximas eficiências de remoção estão ilustradas nas Tabelas 22, 23 e 24.

Ao observar as Tabelas B8 a B10 (Anexo B) referentes a SST, SSV e SSF verifica-se que a fração Volátil e a Fixa são muito semelhantes. Isto explica o comportamento de remoção semelhante dos resultados de SST e SSV.

Tabela 22 - Máxima eficiência de remoção de ST nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 12

Tempo de aplicação (min)	Remoção de ST (%)				
	O_3	H_2O_2/O_3 -0,2	H_2O_2/O_3 -0,4	H_2O_2/O_3 -0,6	H_2O_2/O_3 -0,8
20	14,3	11,4	11,5	10,3	11,1

Tabela 23 - Máxima eficiência de remoção de SDT nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 para o efluente com pH 12

Tempo de aplicação (min)	Remoção SDT (%)				
	O_3	H_2O_2/O_3 -0,2	H_2O_2/O_3 -0,4	H_2O_2/O_3 -0,6	H_2O_2/O_3 -0,8
20	14,6	11,7	11,6	10,5	11,2

Tabela 24 - Máxima eficiência de remoção de SST nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3

Ensaio de oxidação	Tempo de aplicação (min)	Remoção SST (%)		
		Eficiência Máxima		
		pH 6	pH 7	pH 12
O_3	20			9,3
H_2O_2/O_3 -0,2	20	6,7		
H_2O_2/O_3 -0,4	20			10,3
H_2O_2/O_3 -0,6	20		8,4	
H_2O_2/O_3 -0,8	20		11,2	

OBS: com pH 8 não foi observado eficiência máxima de remoção de SST

Os resultados de remoção de STV, SSV e SDV estão apresentados nas Figuras 30, 32 e 34 referentes aos dados da Tabela B6, B9 e B12 (Anexo B).

Ao analisar as Figuras de STV e SDV, observa-se que a remoção destes parâmetros no ensaio de oxidação com O_3 , não apresentou variação considerável em relação ao pH de ozonização, exceto com pH 12,0 e em relação ao tempo de aplicação de ozônio. O mesmo não ocorreu nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 , onde houve variação de remoção de STV e SDV tanto com relação ao tempo de aplicação de ozônio e portanto dosagem aplicada deste oxidante e de peróxido de hidrogênio, quanto considerando-se o pH de oxidação.

As máximas eficiências de remoção de STV, SDV e SSV estão apresentadas nas Tabelas 25, 26 e 27.

Tabela 25 - Máxima eficiência de remoção de STV nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃

Remoção		STV (%)			
Ensaio de oxidação	Tempo de aplicação (min)	Eficiência Máxima			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
O ₃	15				25,4
	20	16,7	18	19,8	
H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	20	24,2	21,4	19,5	36,2
H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	20	35,5	28,6	34,9	41,2
H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	5	19,5	25,4		
	20			22,1	36,9
H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	20	16,7	17,8	37,8	
	10				45,1

Tabela 26 - Máxima eficiência de remoção de SDV nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃

Remoção		SDV (%)			
Ensaio de oxidação	Tempo de aplicação (min)	Eficiência Máxima			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
O ₃	15				28,4
	20	17,3	18,7	20,5	
H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	20	26,6	23,5	21,5	41,2
H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	20	39,7	31,7	38,9	46,7
H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	5	29,4	38,3		
	20			28,9	48,6
H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	10	21,1			77,1
	15		20,3		
	20			50,6	

Tabela 27 - Máxima eficiência de remoção de SSV nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3

Ensaio de oxidação	Tempo de aplicação (min)	Remoção SSV (%)			
		Eficiência Máxima			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
O_3	20			11	
H_2O_2/O_3 -0,2	20	8,6			
H_2O_2/O_3 -0,4	20				12,4
H_2O_2/O_3 -0,6	20		9,7		
H_2O_2/O_3 -0,8	20				12,7

Ao observar as Tabelas B5 a B13 (AnexoB), verifica-se que grande parte dos Sólidos Totais esteve sob a forma dissolvida. Isto explica o comportamento de remoção semelhante diante dos resultados de Sólidos Totais e Sólidos Dissolvidos, apresentados nas Tabelas 22, 23, 25 e 26 e nas Figuras 29, 30, 33 e 34.

A fração Fixa dos Sólidos Dissolvidos supera, e muito, a fração Volátil, interferindo nos resultados de ST e SDT, uma vez que nem toda parcela da fração fixa é removida por oxidação, mas sim por precipitação.

A fração Volátil dos SDT pode ter sido removida por oxidação completa, como também ter sido convertida em sólidos suspensos.

A remoção de SDT e SDV superou às apresentadas para os SST e SSV, indicando que a oxidação age com maior facilidade sobre o material dissolvido do que sobre o suspenso.

Nas Tabelas B8 a B10 (AnexoB), referentes aos resultados de SST, SSV e SSF verifica-se que a fração Volátil e a Fixa são muito semelhantes. Esta característica do efluente provavelmente contribuiu para as eficiências semelhantes de remoção de SST e SSV, observadas nas Tabelas 24 e 27 e nas Figuras 31 e 32.

Há duas hipóteses para explicar a remoção de SST e SSV. Na primeira, é considerado que os SSV foram removidos por oxidação total das substâncias orgânicas presentes no efluente; na segunda considera-se que a oxidação solubilizou os Sólidos Suspensos, convertendo-os em Sólidos Dissolvidos, os quais foram então

removidos por oxidação. É necessário salientar que estas hipóteses não são excludentes, podendo ambas terem ocorrido durante a oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 .

De acordo com os resultados da fração Fixa dos Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos apresentados nas Tabelas B7, B10 e B13 (Anexo B), pode-se observar a ocorrência de pequena remoção deste parâmetro, após oxidação, sendo resultado de erros analíticos, uma vez que a análise de Sólidos foi realizada com a amostra homogeneizada (agitada), e a fração fixa provavelmente não foi removida por oxidação mas sim por precipitação.

4.3. ETAPA 3.1. - ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DO EFLUENTE FLOTADO COM DOSAGENS ELEVADAS DE OZÔNIO

4.3.1. DETERMINAÇÃO DAS DOSAGENS APLICADAS DE OZÔNIO

Para os ensaios de oxidação com dosagens elevadas de ozônio, aplicou-se dosagens iguais a 51,6 e 93,5 mg/L. A primeira foi encontrada mediante a determinação da produção do aparelho ozonizador, com tempo de aplicação de 8 minutos, conforme descrito no item 3.4.1 e ilustrado na Figura 26 e na Tabela 28; a segunda corresponde ao tempo de aplicação de 15 minutos, conforme determinação descrita no item 3.4.1.

A Tabela B2 (Anexo B) ilustra com maior detalhe os resultados da determinação da produção do gerador de ozônio.

Tabela 28 - Produção total do gerador de ozônio e das dosagens de O_3 aplicadas na cada câmara de contato, referentes aos tempos de aplicação de ozônio iguais a 8 e 15 minutos, para os ensaios de oxidação do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.

Tempo de aplicação (minuto)	Produção Total (g/h)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)
8	0,38	51,6
15	0,37	93,5

4.3.2. DETERMINAÇÃO DO EXCESSO DE GÁS OZÔNIO (“OFF-GAS”)

Nos ensaios com dosagens elevadas de O_3 provavelmente não ocorreu escape do gás das câmaras de contato, uma vez que a solução de KI 2% presente nas câmaras “off-gas” não mudou de cor, indicando portanto ausência de ozônio nas mesmas. Desta maneira, a coluna (6) de destruição do excesso de gás ozônio proveniente das câmaras de “off-gas” e do tubo (2) do conjunto piloto de ozonização (item 3.3.1.), não foi utilizada.

4.3.3. DETERMINAÇÃO DO RESIDUAL DE OZÔNIO

O residual de ozônio na fase líquida não foi possível de ser determinado pelo método adotado (DPD, descrito no item 2.6.3.2.) devido à elevada coloração azul do efluente, que interferiu com o método impossibilitando o emprego do mesmo.

4.3.4. BALANÇO DE MASSA DO SISTEMA DE OXIDAÇÃO

Conforme explicado no item 4.2.4., é necessário que se faça o balanço de massa do sistema de oxidação pois a discussão dos resultados envolve a dosagem consumida destes oxidantes.

As dosagens aplicadas de ozônio estão representadas na Tabela 28. Nestes ensaios não foi detectado “off-gas” (item 4.3.2.) e uma vez que o ozônio dissolvido é extremamente reativo, é muito provável que todo ozônio aplicado nas câmaras de contato foi consumido, não havendo provavelmente, residual na fase líquida. Assim, o balanço de massa resultante ficou:

$$D_c = D_e \quad (61)$$

Portanto, nestas condições, as dosagens consumidas de ozônio nos ensaios de oxidação do efluente foram iguais às aplicadas nas câmaras de contato, para cada tempo de aplicação estabelecido

4.3.5. OXIDAÇÃO DO EFLUENTE

Neste item serão apresentados os resultados referentes aos ensaios de oxidação do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI, com dosagens elevadas de ozônio.

4.3.5.1. ABSORBÂNCIA

A Figura 35 é referente aos espectros de absorção apresentados na Tabela B14 (Anexo B). As Figuras 36 e 37 são referentes aos espectros de absorção apresentados nas Tabelas B15 e B16 (Anexo B). Nestas Figuras as curvas de absorbância foram construídas em função do comprimento de onda para cada valor de pH adotado e dosagem de ozônio aplicada na câmara de contato. As Figuras permitem verificar e comparar os valores de pH e dosagens de ozônio quanto à variação na absorbância. Na Figura 35, o comprimento de onda varrido foi de 200 nm a 500 nm, com intervalo de 20 nm. O comprimento de onda inicial foi 200 nm, pois o espectrofotômetro estava calibrado para iniciar a absorbância neste comprimento de onda.

Já nas Figuras 36 e 37, os resultados obtidos são referentes aos picos e vales de absorbância.

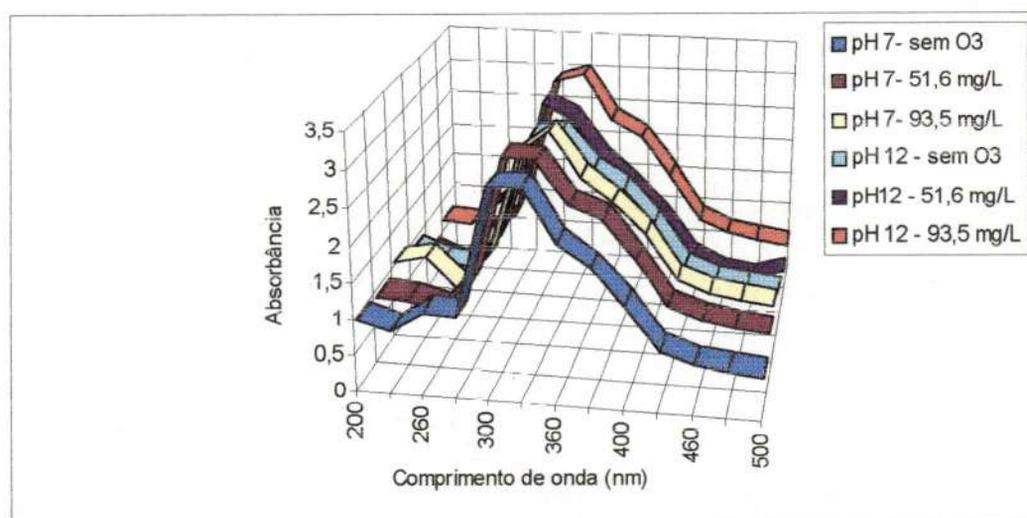


Figura 35 - Absorbância em função do comprimento de onda do efluente sobrenadante, obtido nos ensaios de oxidação com O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. Dosagens aplicadas iguais a 51,6 mg/L e 93,5 mg/L. pH do efluente iguais a 7 e 12.

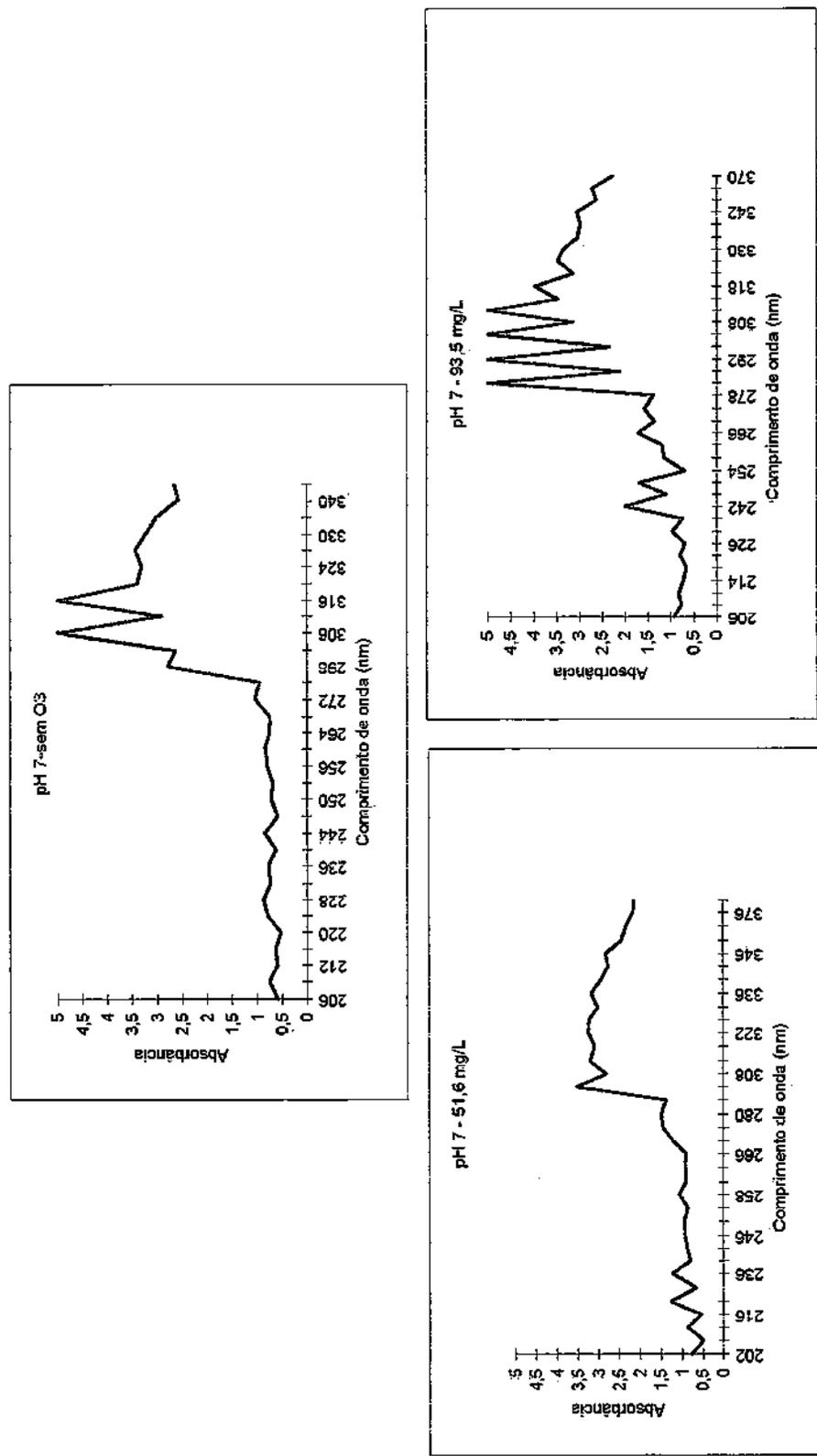


Figura 36 - Absorbância em função do comprimento de onda do efluente sobrenadante, obtido nos ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. Dosagens aplicadas iguais a 51,6 mg/L e 93,5 mg/L. pH do efluente igual a 7.

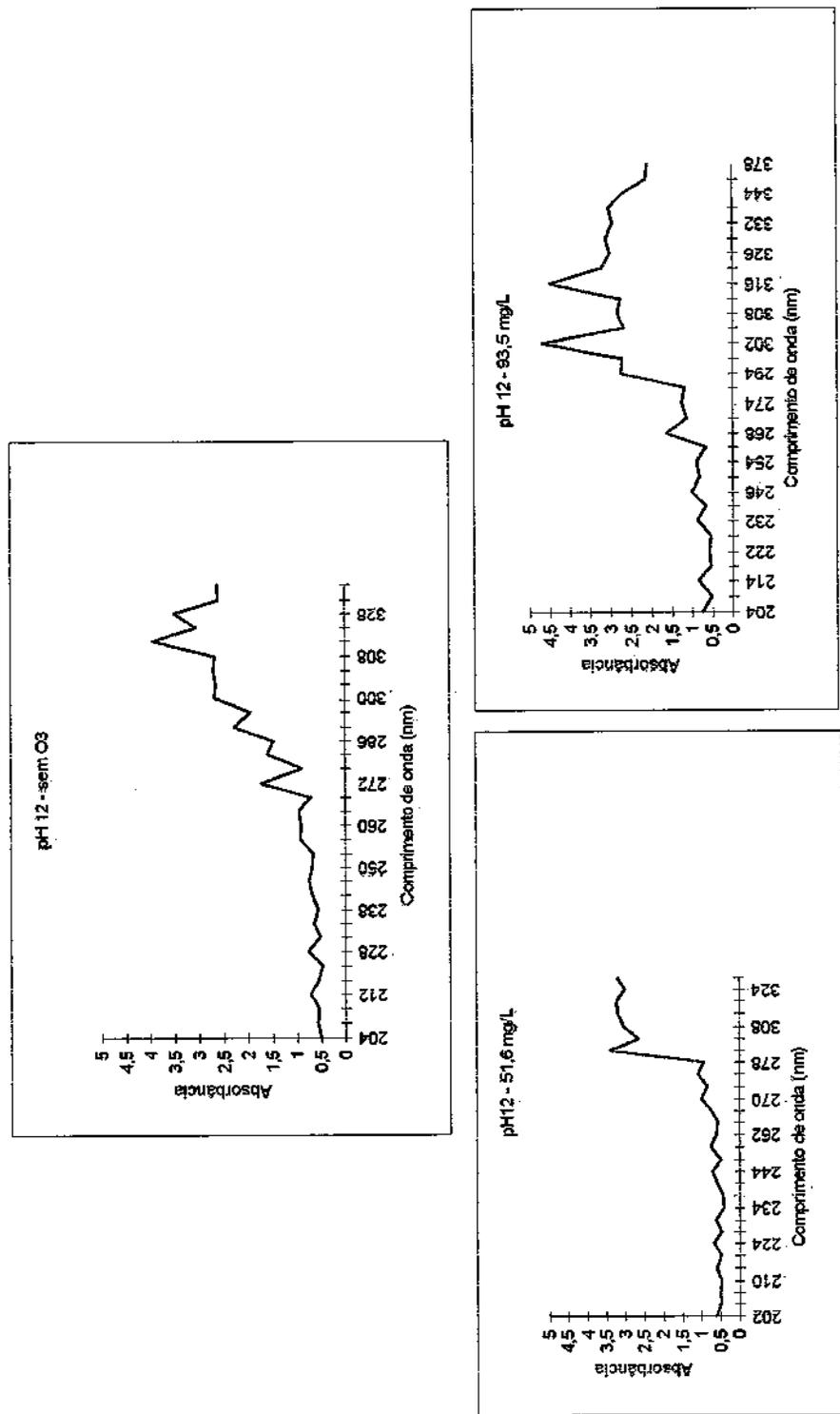


Figura 37 - Absorbância em função do comprimento de onda do efluente sobrenadante, obtido nos ensaios de oxidação com O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. Dosagens aplicadas iguais a 51,6 mg/L e 93,5 mg/L. pH do efluente igual a 12.

Ao observar os resultados apresentados nas Figuras 35 a 37, pode-se perceber que o efluente bruto e oxidado com ozônio com dosagens iguais a 51,6 e 93,5 mg/L com valores de pH 7,0 e 12,0 atingiram picos máximos de absorvância nos comprimentos de onda entre 300 a 316 nm, oscilando com pequenas variações a partir deste comprimento de onda. No comprimento de onda de 360 nm, as curvas de absorvância começaram a decair.

Nas Figuras 35 a 37, foi possível verificar também, que quando a determinação de absorvância foi realizada com intervalos menores entre os comprimentos de onda, os resultados de picos e vales de absorvância foram mais precisos e diferiram um pouco dos resultados obtidos quando os intervalos entre os comprimentos de onda foram mais abrangentes.

Estes resultados demonstram que o ozônio age de maneira semelhante tanto em relação ao pH de oxidação quanto em relação à dosagem aplicada deste oxidante. Isto significa que superdosagens de ozônio não resultaram em grandes mudanças na estrutura molecular dos compostos presente no efluente, nem na oxidação com ozônio na sua forma molecular, com o pH do efluente igual a 7,0, nem através das espécies radicais hidroxila (OH), com o pH do efluente igual a 12,0.

Absorvância

4.3.5.2. DQO E COR VERDADEIRA

Os resultados de remoção de DQO e Cor Verdadeira estão ilustrados nas Figuras 38 e 39 e nas Tabela B17 e B18 (Anexo B).

Os resultados são apresentados na forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função das dosagens aplicadas de ozônio para cada valor de pH adotado para o efluente homogeneizado (agitado) e sobrenadante (sedimentado). As Figuras permitem avaliar quais são as dosagens aplicadas de ozônio mais eficientes na remoção dos parâmetros analisados e a influência do pH nas reações de oxidação. A análise do sobrenadante ozonizado permite ainda, verificar se dosagens elevadas de ozônio promoveram a precipitação de partículas suspensas com consequente sedimentabilidade das mesmas.

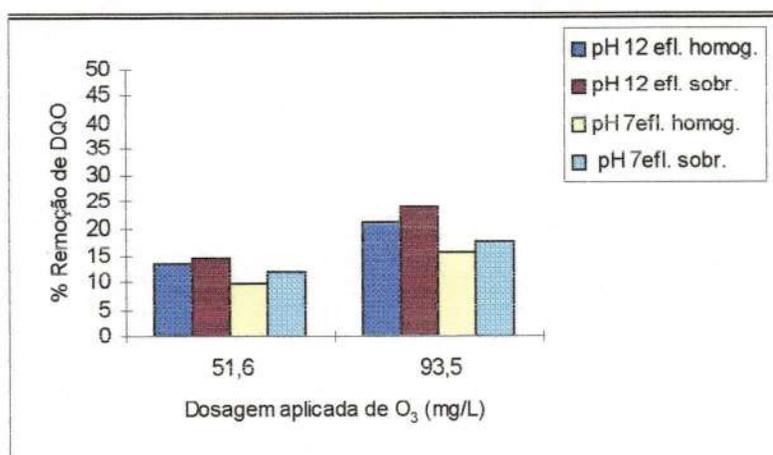


Figura 38 - Eficiência de remoção de DQO em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.

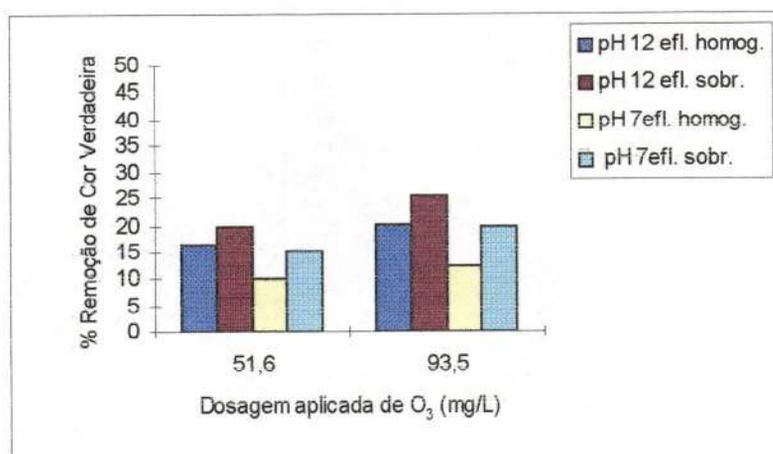


Figura 39 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.

De acordo com as Figuras 38 e 39, pode-se observar que o efluente sobrenadante apresentou remoções de DQO e Cor Verdadeira um pouco melhores que o efluente homogeneizado. Analisando ainda estas Figuras, observa-se que o pH de oxidação igual a 12,0 apresentou resultados um pouco melhores que o pH 7,0 para ambas as dosagens aplicadas de ozônio (51,6 e 93,5 mg/L). Quanto à dosagem aplicada deste oxidante, pôde-se perceber que a dosagem de 93,5 mg/L apresentou resultados melhores que a dosagem igual a 51,6 mg/L.

A Tabela 29 apresenta as máximas eficiências de remoção de DQO e Cor Verdadeira para o efluente homogeneizado (agitado) e para o sobrenadante (sedimentado), após oxidação com ozônio, com dosagem de 93,5 mg/L.

A Tabela 30 apresenta as máximas eficiências de remoção de DQO e Cor Verdadeira para o efluente homogeneizado (agitado), obtidas na Etapa 3.

Tabela 29 - Máxima remoção de DQO e Cor Verdadeira para o efluente homogeneizado e sobrenadante após oxidação com ozônio. Dosagem de 93,5 mg/L, pH 7 e 12.

pH de oxidação	efluente homogeneizado	efluente sobrenadante	
7	15,8	17,7	Remoção de DQO (%)
12	20,9	24,0	
7	12,3	20	Remoção de Cor Verdadeira (%)
12	20,2	25,7	

Tabela 30 - Máxima remoção de DQO e Cor Verdadeira após oxidação com dosagem de ozônio de 33,1 mg/L

pH de oxidação	Remoção DQO (%)	Remoção Cor Verdadeira (%)
7	11,1	17,4
12	14,2	23,1

Ao comparar os resultados apresentados pelas amostras homogeneizadas na oxidação com dosagens elevadas de ozônio (Tabela 29) com os apresentados na Tabela 30 referente à Etapa 3, pode-se observar que apenas as máximas eficiências de remoção de DQO apresentadas pelo efluente homogeneizado com pH 7,0 e pH 12,0 e com dosagem de ozônio de 93,5 mg/L foram capazes de superar às apresentadas pelo efluente com pH 7,0 e 12,0 na Etapa 3, com dosagem de ozônio igual a 33,1 mg/L (tempo de aplicação de ozônio igual a 20 minutos - Tabela 16).

Desta maneira superdosagens de ozônio não foram eficientes na remoção de DQO e Cor Verdadeira do efluente flotado da Indústria Têxtil CAFI, tanto para o pH de oxidação igual a 7,0 quanto para o pH de oxidação igual a 12,0. Estes resultados podem ser explicados a partir dos resultados apresentados nas Figuras 35 a 37 onde a ozonização não resultou na variação significativa dos picos de absorbância em relação ao pH de oxidação e dosagem aplicada de ozônio.

A pouca diferença na remoção de DQO e Cor Verdadeira do efluente oxidado com dosagens elevadas de ozônio em relação à Etapa 3, pode, provavelmente, estar

relacionada com a presença de sulfeto no efluente. Isto porque, o sulfeto irá consumir ozônio para ser oxidado a sulfato, conforme explicado nos itens 4.1.2. e 4.1.4.

4.3.5.3. SÓLIDOS

SÓLIDOS TOTAIS E SÓLIDOS DISSOLVIDOS

As Figuras 40 a 42, referentes aos dados das Tabelas B19 a B21, apresentam respectivamente, os resultados de ST; STV; STF; SST; SSV; SSF; SDT; SDV e SDF. Os resultados da fração fixa dos sólidos estão apresentados somente para o efluente sobrenadante (sedimentado).

Os resultados são apresentados na forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função das dosagens aplicadas de ozônio para cada valor de pH adotado para o efluente homogeneizado (agitado) e sobrenadante (sedimentado). As Figuras permitem avaliar quais são as dosagens aplicadas de ozônio mais eficientes na remoção dos parâmetros analisados e a influência do pH nas reações de oxidação. A análise do sobrenadante ozonizado permite ainda verificar se dosagens elevadas de ozônio promoveram a precipitação de partículas suspensas com conseqüente sedimentabilidade das mesmas.

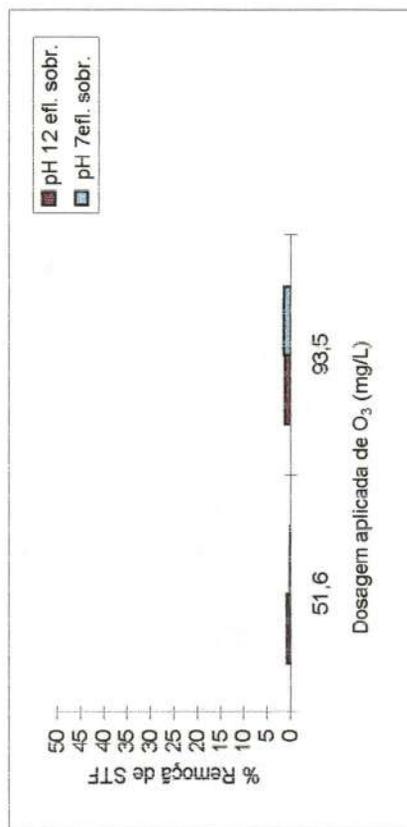
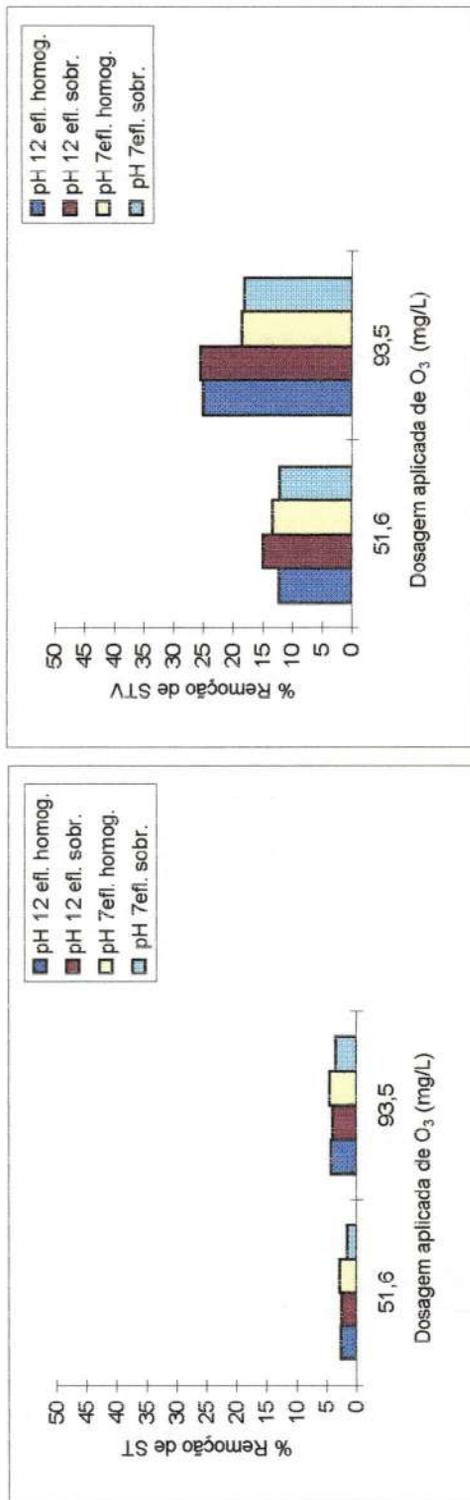


Figura 40 - Eficiência de remoção de ST, STV e STF em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.

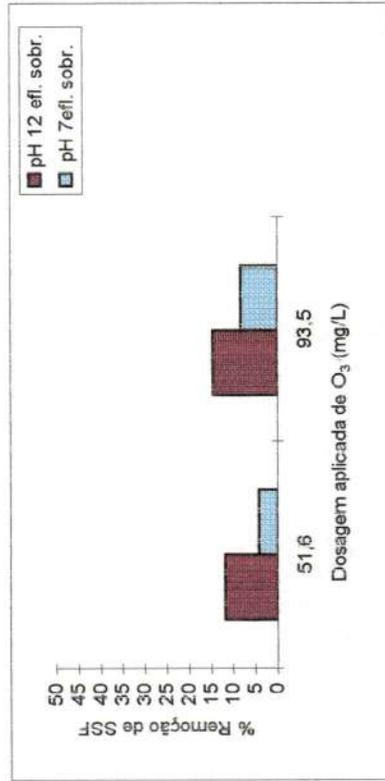
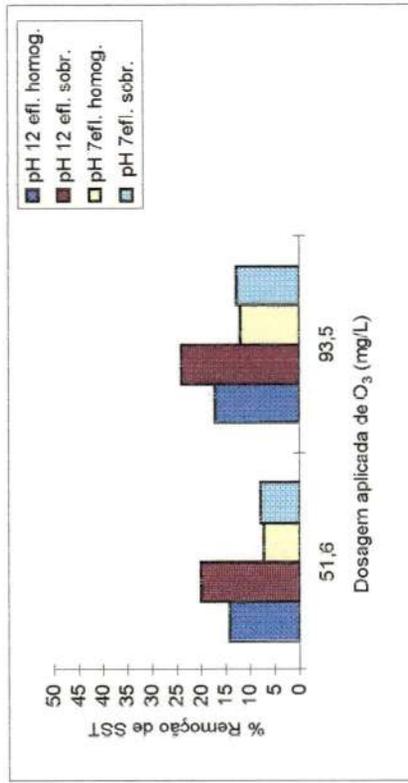
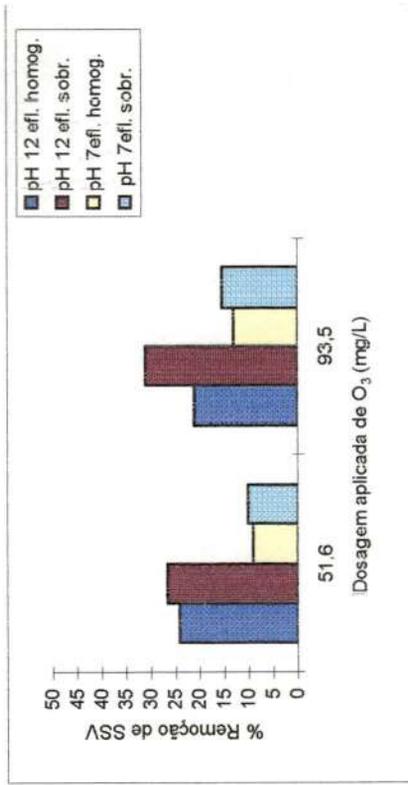


Figura 41 - Eficiência de remoção de SST, SSV e SSF em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.

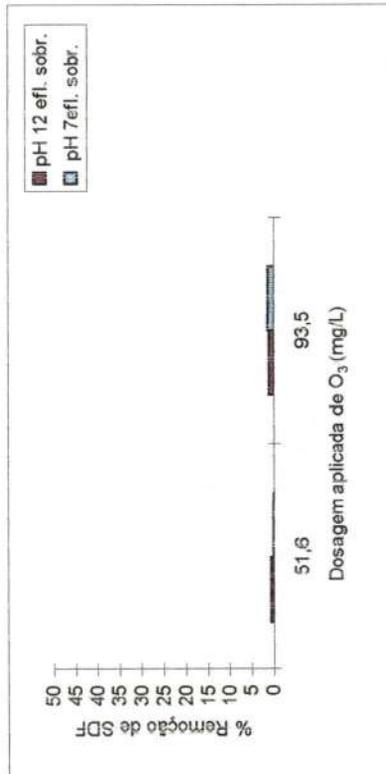
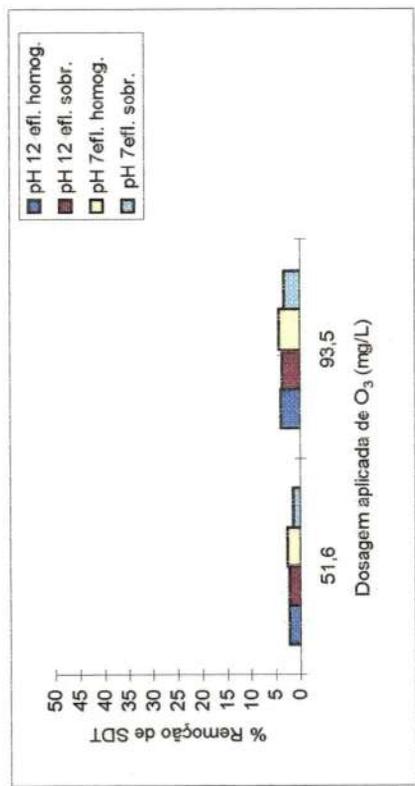
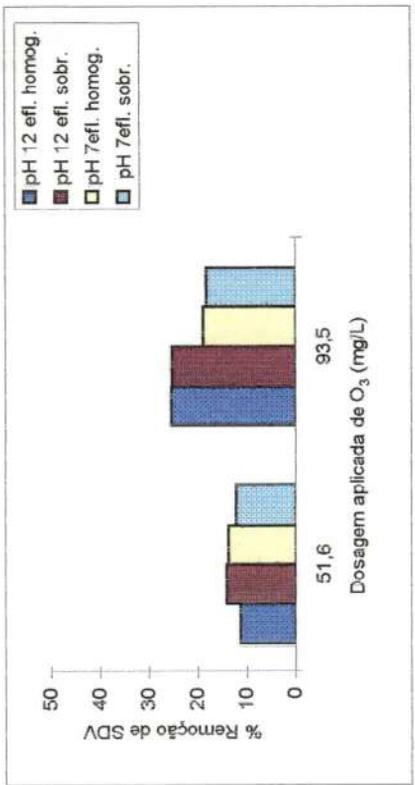


Figura 42 - Eficiência de remoção de SDT, SDV, SDF em função das dosagens aplicadas de ozônio obtida nos ensaios de oxidação com O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.

De acordo com os resultados das Figuras 40 e 42 e Tabela B19 e B21, observa-se que houve comportamento semelhante de remoção de Sólidos Totais e Dissolvidos.

No ensaio de oxidação com dosagens elevadas de ozônio, observou-se reduzida remoção de ST e SDT para o efluente homogeneizado e sobrenadante tanto em relação à dosagem aplicada de ozônio, quanto aos valores de pH de oxidação, variando de 1,6% a 4,5% (ST) e 1,6% a 4,4% (SDT), como pode ser observado nas Tabelas B19 e B21 (Anexo B).

O mesmo pode ser observado para a remoção de STF e SDF do efluente sobrenadante, variando de 0,85% a 1,5% (STF) e 0,78% a 1,52% (SDF), de acordo com os resultados apresentados nas Tabelas B19 e B21 (Anexo B).

A remoção de STV e SDV foi bem superior à apresentada pelos ST, STF, SDT e SDF, variando de 12,4% a 25% (STV) e 11,4% a 25,4% (SDV). Na dosagem de ozônio de 51,6 mg/L não houve variação significativa na eficiência de remoção de STV e SDV quanto ao pH de oxidação e ao comparar o efluente total e o sobrenadante, conforme apresentado nas Figuras 40 e 42 (Tabelas B19 e B21 - Anexo B). Já na dosagem de 93,5 mg/L a remoção de STV e SDV apresentada no pH 12 foi maior que a apresentada para o pH 7.

As maiores remoções do Sólidos Totais e Dissolvidos do efluente homogeneizado e do sobrenadante tanto com pH 12 quanto com pH 7 foram atingidas com dosagem aplicada de ozônio igual a 93,5 mg/L.

As Tabelas 31 e 33 apresentam as máximas eficiências de remoção de ST, STV, STF e SDT, SDV e SDF, respectivamente, observadas para o efluente homogeneizado (agitado) e para o sobrenadante (sedimentado), no ensaio com dosagens elevadas de ozônio (dosagem igual a 93,5 mg/L).

As Tabelas 32 e 34 apresentam as máximas eficiências de remoção de ST, STV e SDT, SDV, observadas para o efluente homogeneizado (agitado) na oxidação com ozônio, na Etapa 3.

Tabela 31 - Máxima remoção de ST e STV para o efluente homogeneizado e sobrenadante e de STF para o efluente sobrenadante após oxidação com ozônio. Dosagem de 93,5 mg/L, pH 7 e 12.

pH de oxidação	efluente homogeneizado	efluente sobrenadante	
7	4,5	3,5	Remoção de ST (%)
12	4,4	4,1	
7	18,6	18,1	Remoção de STV (%)
12	25,1	25,6	
7		1,5	Remoção de STF (%)
12		1,2	

Tabela 32 - Máxima remoção de ST e STV após oxidação com dosagem de ozônio de 33,1 mg/L.

pH de oxidação	Remoção ST (%)	Remoção STV (%)
7	8,5	18
12	14,4	24,8

Tabela 33 - Máxima remoção de SDT e SDV para o efluente homogeneizado e sobrenadante e de SDF para o efluente sobrenadante após oxidação com ozônio. Dosagem de de 93,5 mg/L, pH 7 e 12.

pH de oxidação	efluente homogeneizado	efluente sobrenadante	
7	4,4	3,4	Remoção de SDT (%)
12	4,1	3,8	
7	19	18,3	Remoção de SDV (%)
12	25,4	25,2	
7		1,5	Remoção de SDF (%)
12		1,4	

Tabela 34 - Máxima remoção de SDT e SDV após oxidação com dosagem de ozônio de 33,1 mg/L

pH de oxidação	Remoção SDT (%)	Remoção SDV (%)
7	8,5	18,7
12	14,6	28,4

Ao observar as Tabelas 31 e 33, pode-se perceber que a remoção de ST e SDT muito provavelmente foi devida à oxidação da fração Volátil e não por sedimentação, uma vez que a análise do efluente sobrenadante (sedimentado) apresentou resultados muito semelhantes ao comparar com o efluente homogeneizado. Esta hipótese é reforçada pela baixa remoção de STF e SDF do efluente sobrenadante, uma vez que grande parte da fração Fixa só foi passível de remoção por precipitação.

Ao verificar as Tabelas B19, B20 e B21, observa-se que a maior parcela dos Sólidos Totais foi constituída pela fração Dissolvida e que nesta, a fração Fixa superou a Volátil. Desta maneira, a baixa remoção dos ST e SDT, encontrada nas Figuras 40 e 42, muito provavelmente foi devida à grande fração dos Sólidos ser Fixa.

Nos ensaios de oxidação com ozônio, na Etapa 3, as máximas remoções de ST, STV, SDT e SDV observadas para o efluente homogeneizado com pH de oxidação 7 e 12 foram atingidas com dosagem aplicada deste oxidante igual a 33,1 mg/L (tempo de aplicação de 20 minutos - Tabela 16), cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 32 e 34.

Ao comparar os resultados obtidos com o efluente homogeneizado nos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de ozônio (Tabelas 31 e 33) com os da Etapa 3 (Tabelas 32 e 34), pode-se observar que apenas as máximas remoções de STV e SDV do efluente homogeneizado com pH 7,0 e 12,0 obtidas com dosagem aplicada de ozônio de 93,5 mg/L, apresentaram resultados semelhantes aos observados no efluente com pH 7,0 e 12,0 na Etapa 3, com dosagem de ozônio igual a 33,1 mg/L.

As remoções de ST e SDT com o efluente homogeneizado nos ensaios de oxidação com superdosagens de ozônio, foram inferiores às observadas na Etapa 3.

Eficiências semelhantes de remoção da fração Volátil dos Sólidos Dissolvidos e dos Sólidos Totais para dosagens aplicadas de ozônio iguais a 93,5 e 33,1 mg/L, demonstram que com superdosagens de ozônio a reação deste oxidante com os compostos presentes no efluente torna-se mais lenta.

Desta maneira, superdosagens de ozônio não foram eficientes na remoção de Sólidos Dissolvidos e portanto de Sólidos Totais, do efluente flotado, tanto para o pH de oxidação igual a 7,0 quanto para o pH de oxidação igual a 12,0.

SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS; SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS E SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS

Os resultados da Figura 41 e Tabela B20 (Anexo B) são referentes à remoção de SST, SSV e SSF do efluente homogeneizado e do sobrenadante, em função da dosagem aplicada de ozônio no ensaio de oxidação com pH 7 e 12. Pode-se observar que o efluente sobrenadante (sedimentado) apresentou remoção de Sólidos Suspensos melhores que o efluente homogeneizado (agitado), principalmente no pH de oxidação igual a 12,0, com eficiências variando de 7,3 a 17,1% (SST - efluente homogeneizado) e 7,9 a 24% (SST - efluente sobrenadante). A dosagem de 93,5 mg/L de ozônio foi a que apresentou os melhores resultados tanto no pH de oxidação igual a 7,0 quanto no pH 12,0. Isto indica que provavelmente dosagens elevadas de ozônio propiciaram a sedimentabilidade dos sólidos em suspensão.

As máximas remoções de SST, SSV e SSF do efluente sobrenadante e do homogeneizado são apresentadas na Tabela 35.

↙ Tabela 35 - Máxima remoção de SST e SSV para o efluente homogeneizado e sobrenadante e de SSF para o efluente sobrenadante após oxidação com ozônio. Dosagem de 93,5 mg/L, pH 7 e 12

pH de oxidação	efluente homogeneizado	efluente sobrenadante	
7	12	12,7	Remoção de SST (%)
12	17,1	24	
7	13,2	15,4	Remoção de SSV (%)
12	21,2	31,1	
7		8,3	Remoção de SSF (%)
12		14,7	

Com base nos resultados apresentados na Tabela 35, as remoções de SST foi provavelmente, mais influenciada pela precipitação do que pela oxidação completa da fração Volátil, uma vez que os resultados do efluente sobrenadante foram melhores quando comparado com o efluente homogeneizado, principalmente no pH 12,0. Na Tabela B20 (Anexo B), pode-se observar que a fração Volátil e a Fixa dos Sólidos em Suspensão foram muito semelhantes, o que vem favorecer esta hipótese.

Nos ensaios de oxidação com ozônio, na Etapa 3, as remoções máximas de SST e SSV observadas para o efluente com pH de oxidação 7,0 e 12,0 foram atingidas com dosagem aplicada de oxidante igual a 33,1 mg/L (tempo de aplicação de 20 minutos - Tabela 16), cujos resultados estão ilustrados na Tabela 36.

Os resultados do efluente homogeneizado obtidos nos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de ozônio demonstram que a dosagem aplicada de ozônio igual a 51,6 mg/L foi suficiente para superar a remoção de SST e SSV, principalmente no pH 12,0, quando comparado com o efluente na Etapa 3 com dosagem de ozônio igual a 33,1 mg/L (Tabela 36).

Tabela 36 - Máxima remoção de SST e SSV após oxidação com dosagem de ozônio de 33,1 mg/L.

pH de oxidação	Remoção SST (%)	Remoção SSV (%)
7	7,6	9,2
12	9,3	9,5

Assim sendo, superdosagens de ozônio proporcionaram a precipitação e sedimentação das partículas em suspensão.

4.4. -ETAPA 5 - ENSAIO DE BIODEGRADABILIDADE

O ensaio de biodegradabilidade do afluente oxidado iniciou-se no dia 28/01/99, com a adaptação do lodo ao efluente, por um período de 3 dias. O início da contagem do tempo de operação dos reatores foi no dia 01/02/99 com término no dia 21/01/99, operando, portanto, por um período de 20 dias. Durante este período, 6 reatores denominados R1, R2, R3, R4, R5 e R6, foram operados simultaneamente sob as mesmas condições ambientais com a finalidade de comparar os resultados obtidos. O tempo de detenção hidráulica e retenção celular foram de 10 dias.

O reator R1 refere-se ao efluente sem oxidação (afluente bruto); o R2 ao efluente oxidado com O_3 ; os reatores R3, R4, R5 e R6 referem-se aos efluentes oxidados com razões de H_2O_2/O_3 - 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8; respectivamente.

Em todos os reatores utilizou-se como afluente o efluente flotado da indústria Têxtil CAFI com pH 7, sendo que para os reatores R2 a R6 o efluente foi oxidado previamente por tempo de 10 minutos. Para os tempos maiores, a eficiência de remoção de DQO e Cor Verdadeira foi melhor, porém muito pouco, o que justifica o uso do tempo de 10 minutos. As Figuras 27 e 28 ilustram a remoção de DQO e Cor Verdadeira nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 . As dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio estão apresentadas na Tabela 16.

Os resultados e discussões do ensaio de biodegradabilidade serão apresentados em dois itens: controle do sistema e eficiência dos reatores.

4.4.1. CONTROLE DO SISTEMA

Neste item serão apresentados os resultados e discussões dos procedimentos adotados para o monitoramento e controle dos reatores.

As datas de coleta e as características dos efluentes utilizados no ensaio de biodegradabilidade estão representadas na Tabela 37. A Tabela C1 (Anexo C) apresenta os resultados de eficiência de remoção dos parâmetros analisados.

A Tabela 38 apresenta os resultados da relação de DBO_5/DQO ; SV/ST ; SSV/SST ; SDV/SDT dos afluentes dos reatores.

A Tabela 39 apresenta o balanço $DQO:NYK:Fosfato$ dos reatores.

As datas de início e encerramento da operação dos reatores, os valores de pH, temperatura e oxigênio dissolvido podem ser observados nas Tabelas C2 a C4 (Anexo C). As Figuras 43 a 45 apresentam, respectivamente, os resultados de variação do pH, temperatura e oxigênio dissolvido dos reatores.

A Figura 46 ilustra a variação da alcalinidade do afluente e do "liquor" dos reatores. A alcalinidade do afluente refere-se aos resultados da Tabela 37. A alcalinidade é referente aos resultados da Tabela C5 (Anexo C).

Tabela 37 - Resultados dos parâmetros físico-químicos dos afluentes dos reatores (A1; A2; A3; A4; A5 e A6), obtidos durante a operação dos reatores no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

data de coleta tempo de operação (dia) parâmetro	Bruto (A1)	O ₃ (A2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (A3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (A4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (A5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (A6)	Bruto (A1)	O ₃ (A2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (A3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (A4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (A5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (A6)
pH	7	7,2	0	7	7	7,1	6,9	7	7	7	7	7
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	2300	2000	2200	2250	2250	2000	2000	2000	2000	2100	2000	2000
Cor	580	500	496	486	456	448	600	530	510	490	478	460
Verdadeira (Pt/Cu)												
DQO (mg/L)	3800	3470	3430	3340	3350	3340	4000	3700	3630	3600	3560	3520
ST (mg/L)	16062	15460	15406	15350	15300	15256	17300	16982	16922	16902	16780	16756
STV (mg/L)	1310	1264	1226	1200	1196	1190	2368	2268	2246	2230	2200	2194
STF (mg/L)	14752	14196	14180	14150	14104	14066	14932	14714	14676	14672	14580	14562
SST (mg/L)	472	448	442	440	434	428	520	508	496	490	482	476
SSV (mg/L)	268	252	248	246	240	236	268	259	250	248	242	240
SSF (mg/L)	204	196	194	194	194	192	252	249	246	242	240	236
SDT (mg/L)	15590	15012	14964	14910	14866	14828	16780	16474	16426	16412	16298	16280
SDV (mg/L)	1042	1012	978	954	956	954	2100	2009	1996	1982	1958	1954
SDF (mg/L)	14548	14000	13986	13956	13910	13874	14680	14465	14430	14430	14340	14326

Tabela 38 - Relação entre os parâmetros analisados para a caracterização dos afluentes no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Dia de coleta	afluente	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO ₅ /DQO	STV/ST	SSV/SST	SDV/SDT
28/01/99	sem oxidação	2023	3800	0,53	0,08	0,57	0,07
	O ₃	2094,5	3470	0,60	0,08	0,56	0,07
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,2	2124,8	3430	0,62	0,08	0,56	0,07
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,4	2203,9	3340	0,66	0,08	0,56	0,06
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,6	2160,4	3350	0,64	0,08	0,55	0,06
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,8	2050	3340	0,61	0,08	0,55	0,06
10/02/99	sem oxidação		4000		0,14	0,52	0,13
	O ₃		3700		0,13	0,51	0,12
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,2		3630		0,13	0,50	0,12
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,4		3600		0,13	0,51	0,12
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,6		3560		0,13	0,50	0,12
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,8		3520		0,13	0,50	0,12

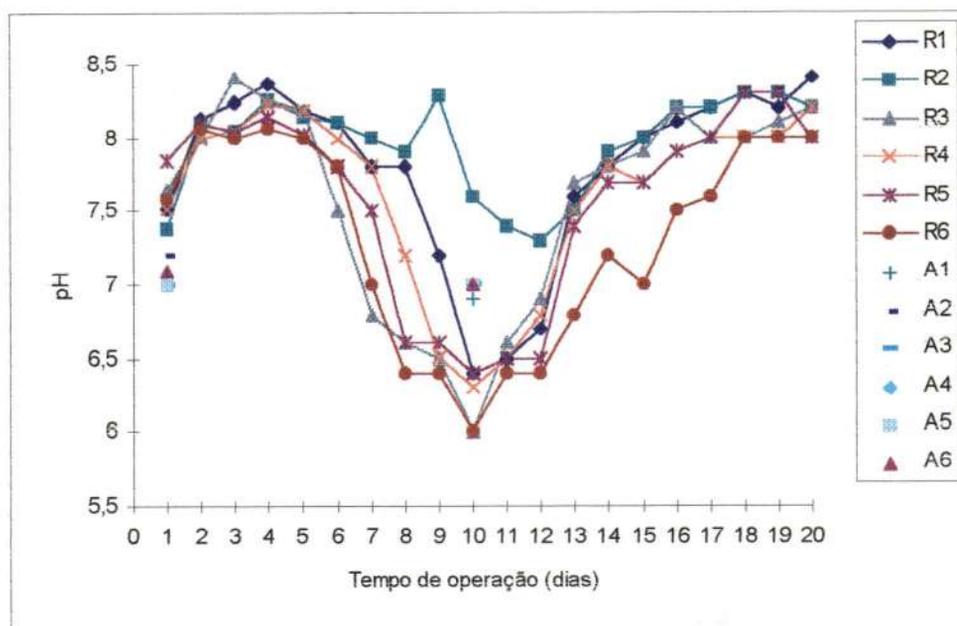


Figura 43 - Variação do pH dos afluentes (A) e dos reatores (R) no período de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI (A1 - afluente bruto; A2 - afluente oxidado com O₃; A2 a A6 - afluentes oxidado com H₂O₂/O₃ nas razões 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8, respectivamente)

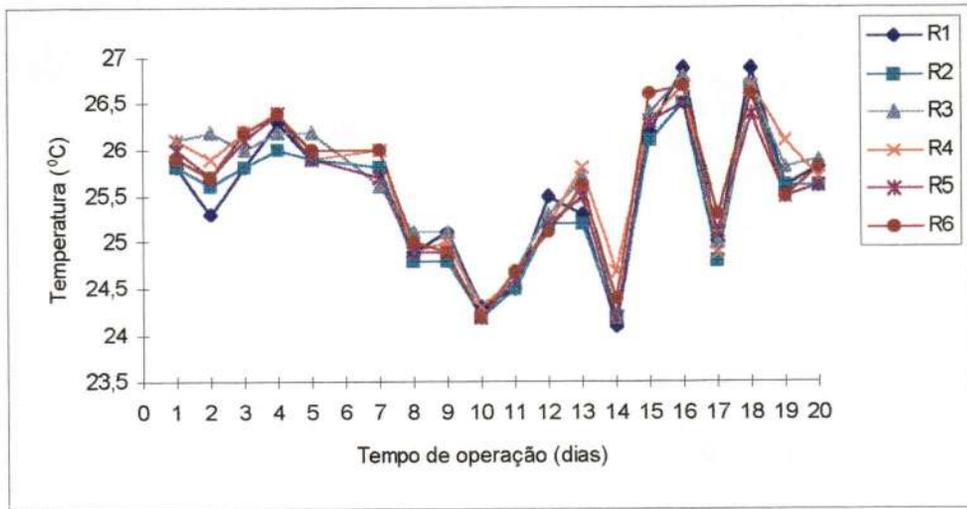


Figura 44 - Variação da temperatura nos reatores (R) no período de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

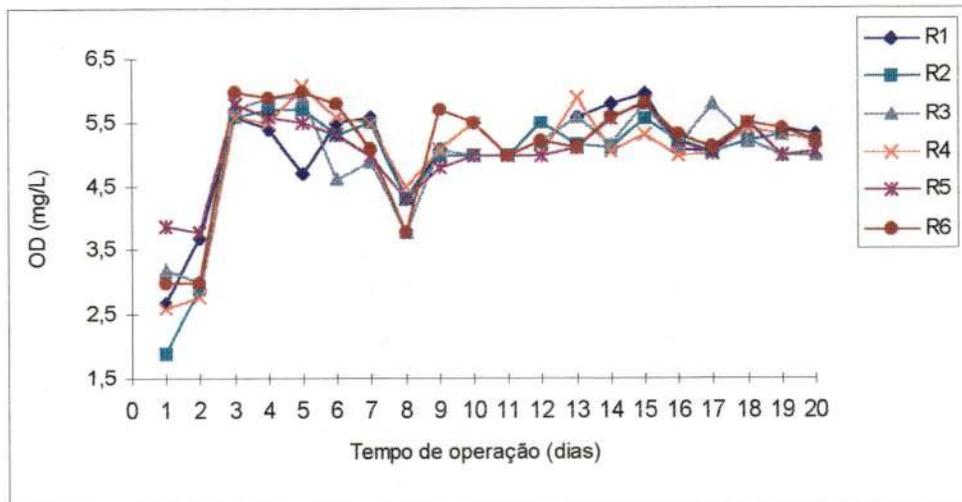


Figura 45 - Variação de oxigênio dissolvido nos reatores (R) no período de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

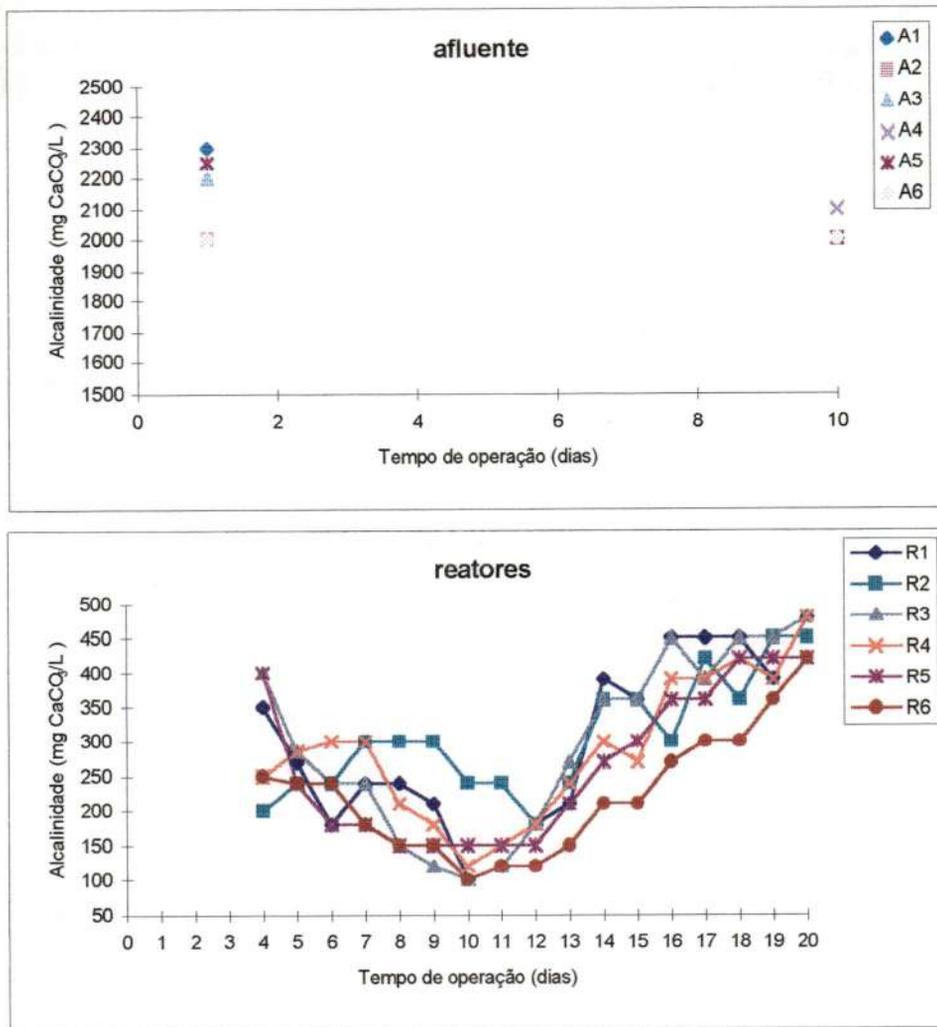


Figura 46 - Variação da alcalinidade dos afluentes (A) e dos reatores (R) no período de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. (A1 - afluente bruto; A2 - afluente oxidado com O₃; A2 a A6 - afluentes oxidado com H₂O₂/O₃ nas razões 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 respectivamente)

A relação DQO:NTK:Fosfato obtida na caracterização do efluente flotado sem oxidação (afluente bruto) para a aclimação do resíduo, bem como a obtida durante a operação dos reatores, pode ser observada na Tabela 39.

Tabela 39 - Balanço DQO:NTK:Fosfato dos afluentes (A). (A1- afluente bruto; A2 - afluente oxidado com O₃; A3; A4; A5 e A6 - afluente oxidado com H₂O₂/O₃ nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8, respectivamente) e dos reatores (R) durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI.

Dia	Tempo de operação (dia)	amostra	DQO (mg/L)	NTK (mg/L)	Fosfato (mg/L)
28/01/99	0	A1	3800	68	11
		A2	3470	70	11
		A3	3430	66	11
		A4	3340	68	11
		A5	3350	70	11
		A6	3340	72	11
01/02/99	1	R1	5430	380	23,4
		R2	4850	300	24,6
		R3	4800	320	30
		R4	4860	300	31
		R5	5000	310	28
		R6	4920	320	33
08/02/99	8	R1	3200	408	26
		R2	2860	378	28
		R3	3100	415	30
		R4	2740	439	39
		R5	2910	402	33
		R6	3100	408	39
12/02/99	12	R1	2880	231	18
		R2	2600	230	20
		R3	2540	231	24
		R4	2490	234	23
		R5	2130	240	18
		R6	2420	170	21
17/02/99	17	R1	2630	250	25
		R2	2110	250	27
		R3	2300	300	27
		R4	2400	280	26
		R5	2420	313	26
		R6	2480	250	25

Os resultados dos exames microbiológicos do lodo de cada reator durante a adaptação da água residuária, bem como no decorrer do ensaio, podem ser observados na Tabela 40. Em todos os exames microscópicos foi realizada a contagem dos microrganismos predominantes no meio baseando-se em estimativa visual relativa. A frequência dos exames foi de uma vez por semana.

A Figura 01 (Apêndice II) demonstra o lodo da Faber Castell, utilizado como inóculo. A Figura 02 (Apêndice II) ilustra o lodo da indústria Têxtil CAFI. Nestas Figuras pode-se observar as diferenças entre os lodos. Enquanto na Figura 01 o lodo apresenta flocos compactos com alta diversidade de microrganismos, a Figura 02, apresenta somente bactérias filamentosas em suspensão e flocos desagregados, motivo pelo qual descartou a possibilidade de utilizar este lodo como inóculo.

As Figuras 03 a 06 (Apêndice II) apresentam os principais microrganismos presentes nas amostras de lodo dos reatores R1, R2, R3, R4, R5 e R6.

Tabela 40 - Exames microscópicos realizados para os reatores (R) durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

(R1)	lodo		adaptação durante a operação do reator			
	Data	28/01/99	01/02/99	04/02/99	11/02/99	18/02/99
tempo de operação (dia)		0	1	3	10	17
microrganismo						
bactérias isoladas em suspensão		+++	++++	++++	+++	+++
bactérias coloniais (zoogléia ramigera)		+++	+++	+++	++++	++++
bactérias filamentosas		+++	+++	+++	+++	+++
<i>Thiothrix</i>		++	++	+++	+++	+++
<i>Nocardia</i>					+++	+++
protozoários rizópodos (amebas)		+++	++	++	++	++
protozoários flagelados		+++	+++	++++	++++	+++
protozoários ciliados livre-natantes		+++	+++	+++	+++	+++
protozoário ciliados fixos		++++	++	+++	+++	+++
protozoários rastejantes		++++	++	++	+++	+++
cistos de protozoários		+	+	+	+	+
rotíferos		++			++	++
flocos compactos		++++	+++	+++	+++	++++
flocos filamentosos				+	+	+
(R2)	lodo		adaptação durante a operação do reator			
Data	28/01/99	01/02/99	04/02/99	11/02/99	18/02/99	
tempo de operação (dia)		0	1	3	10	17
microrganismo						
bactérias isoladas em suspensão		+++	++++	++++	+++	+++
bactérias coloniais (zoogléia ramigera)		+++	+++	+++	+++	+++
bactérias filamentosas		+++	+++	+++	++++	++++
<i>Thiothrix</i>				+++	+++	+++
<i>Nocardia</i>				+++	+++	+++
protozoários rizópodos (amebas)		+++	++	++	++	++
protozoários flagelados		+++	+++	++++	+++	+++
protozoários ciliados livre-natantes		+++	+++	+++	+++	+++
protozoário ciliados fixos		++++	++	+++	+++	+++
protozoários rastejantes		++++	++	++	+++	+++
cistos de protozoários		+	+	+	+	+
rotíferos		++			++	++
nematóide		++++				++
flocos compactos		++++	+++	+++	+++	++++
flocos filamentosos				+	+	+

continuação =>

Tabela 40 - Exames microscópicos realizados para os reatores (R) durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI (continuação).

R3; R4; R5 e R6 Data	lodo adaptação durante a operação do reator				
	28/01/99	01/02/99	04/02/99	11/02/99	18/02/99
tempo de operação (dia)	0	1	3	10	17
microrganismo					
bactérias isoladas em suspensão	+++	++++	+++	+++	+++
bactérias coloniais (zoogléia ramigera)	+++	+++	++	+++	+++
bactérias filamentosas	+++	+++	++++	++++	++++
<i>Thiothrix</i>			+++	+++	+++
<i>Nocardia</i>				+++	+++
protozoários rizópodos (amebas)	+++	++	++	++	++
protozoários flagelados	+++	+++	+++	+++	+++
protozoários ciliados livre-natantes	+++	+++	++	+++	+++
protozoário ciliados fixos	++++	++	+	+++	+++
protozoários rastejantes	++++	++	+	++	++
cistos de protozoários	+	++	++	+	
rotíferos	++				++
flocos compactos	++++	+++	++	+++	++++
flocos filamentosos			+++	++	++

Convenção: raros +

frequência baixa ++

frequência média +++

frequência elevada ++++

De acordo com a Tabela 37, que apresenta os resultados da caracterização da água residuária utilizada para alimentação dos reatores, pode-se observar que não ocorreu grandes oscilações nos parâmetros físico-químicos nos dias de coleta. As concentrações dos parâmetros analisados não apresentaram grandes diferenças em relação aos parâmetros do efluente utilizado nas Etapas 3 e 4. Isto fornece maior confiabilidade quanto ao tempo de aplicação de ozônio escolhido para a oxidação do efluente no ensaio de biodegradabilidade. / A Tabela 39 demonstra que a relação DQO:NTK:Fosfato do efluente foi inferior à relação 100:5:1 recomendada para os processos de lodos ativados convencionais, ilustrando a carência de nitrogênio total e fosfato, necessitando portanto de adição de tais nutrientes nos reatores.

De acordo com FORESTI (1997), a relação DBO_5/DQO informa sobre a biodegradabilidade da fração orgânica presente nas águas residuárias. A fração DBO_5/DQO maior que 0,6 indica que a matéria orgânica é biodegradável e dificilmente será necessária qualquer correção de suas características para os processos biológicos de tratamento de resíduos. Já resultados entre 0,3 e 0,6, indicam que os processos biológicos são aplicáveis, mas é provável que as águas residuárias sofram algum tipo de tratamento prévio para corrigir suas características ou para eliminação de inibidores. A fração DBO_5/DQO menor que 0,3, demonstra que a matéria orgânica é de difícil biodegradação ou a água residuária contém altas concentrações de substâncias inibidoras dos processos biológicos. Neste caso, é provável que a aplicação de processos físico-químicos seja mais conveniente.

Ainda segundo este mesmo autor, a relação SV/ST , indica, genericamente, a porcentagem de material orgânico dos sólidos totais. Quando essa relação é muito pequena, é provável que a aplicação de processos biológicos não seja recomendável, podendo-se optar por processos químicos ou físico-químicos. Deve-se, no entanto, verificar também as relações SSV/SST e SDV/SDT , pois águas residuárias com altas concentrações de sais minerais dissolvidos tendem a apresentar baixa relação SV/ST , sem que isto implique em dificuldades de aplicação de processos biológicos.

De acordo com os resultados da Tabela 38 o efluente flotado sem oxidação apresentou relação DBO_5/DQO igual a 0,53, a qual foi um pouco inferior a 0,6, indicando que a fração orgânica da DQO pode ser considerada biodegradável. Os

efluentes oxidados com O_3 e H_2O_2/O_3 apresentaram relação DBO_5/DQO pouco superior a 0,6 indicando que o processo avançado de oxidação teve apenas pequena contribuição na melhora da biodegradabilidade do efluente. Os valores absolutos de DQO e DBO_5 para os efluentes podem ser observados na Tabela 37.

Entretanto, ao considerar as frações STV/ST , SSV/SST e SDV/SDT , pode-se observar que para os dois períodos de coleta, a água residuária da indústria Têxtil CAFI sem oxidação e oxidada com O_3 e H_2O_2/O_3 , apresentou fração STV/ST e SDV/SDT muito baixa, sendo iguais a 0,08 e 0,07 para STV/ST e SDV/SDT , respectivamente, para o efluente coletado no dia 28/01/99 e 0,14 e 0,06 a 0,07 para o coletado no dia 10/02/99. As relações SSV/SST foram maiores situando-se na faixa de 0,55 a 0,57 para o efluente coletado no dia 28/01/99 e entre 0,50 a 0,52 para o coletado no dia 10/02/99. Como as relações STV/ST foram pequenas e as relações SSV/SST foram maiores, isto indica que a maior parte do material dissolvido não é orgânico, ao contrário, a maior parte do material em suspensão é orgânico. A fração dissolvida dos sólidos superaram a fração suspensa, como pode ser observado pelos valores de ST (na faixa de 16000 mg/L) e SDT (na faixa de 15000 mg/L). Os valores absolutos de ST , STV , SST , SSV , SDT e SDV estão ilustrados na Tabela 37.

Resultados muito semelhantes foram encontrados no efluente utilizado nas Etapas 3 e 4, uma vez que o ponto de coleta foi o mesmo (saída do flotor).

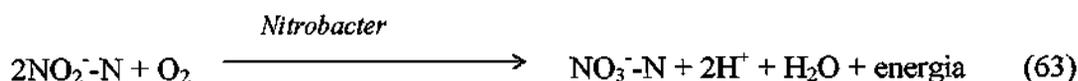
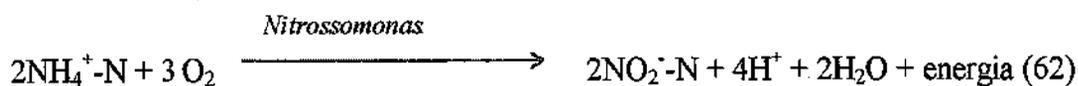
As Figuras 43 a 46 (Tabelas C2 a C5 - Anexo C) apresentam respectivamente, os resultados da variação do pH, temperatura, oxigênio dissolvido e alcalinidade dos reatores durante o ensaio de biodegradabilidade.

De acordo com os resultados da Tabela 37, pode-se observar que os valores de pH do efluente oscilaram entre 6,9 a 7,2, sem a necessidade de correção para valores próximos a 7. A Figura 43 e Tabela C2 (Anexo C) ilustram que no interior dos reatores, o pH manteve-se entre 7,3 a 8,4 após alguns dias de operação, significando que os reatores estavam se estabilizando. Ao adicionar ácido para ajustar o pH próximo a 7 este retornava aos valores entre 8,0 a 8,4, indicando a forte capacidade tampão do meio. Como o pH não ultrapassou o valor de 8,4, e como a comunidade microbiana estava apresentando um bom desenvolvimento (Tabela 40) optou-se por não adicionar ácido ao meio.

A queda do pH do 8^o ao 12^o dia de operação, foi devida muito provavelmente ao excesso de nitrogênio introduzido nos reatores no 7^o dia de operação conforme pode ser observado na Tabela 39. No presente trabalho o conteúdo de nitrogênio dos reatores foi determinado pelo método do Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), o qual é composto pelo nitrogênio amoniacal e orgânico. A análise de nitrogênio foi realizada com a finalidade de obter o balanço DQO:NTK:Fosfato no interior dos reatores, não sendo determinada a fração orgânica e amoniacal do mesmo, nem nitrito e nitrato.

Entretanto, como o nitrogênio foi aplicado sob a forma de cloreto de amônio (NH₄Cl), maior concentração de nitrogênio amoniacal estava presente nos reatores, o qual, muito provavelmente foi oxidado a nitrato pela nitrificação, uma vez que condições favoráveis a este processo foram mantidas no interior dos reatores, tais como temperatura em torno de 24 a 27 °C, pH na faixa de 6,0 a 8,0 e concentração de oxigênio dissolvido maior que 2,0 mg/L, como pode ser observado nas Figuras 43 a 45 e Tabelas C2 a C4 (Anexo C). A Tabela 40 ilustra a presença da bactéria filamentosa *Nocardia* em todos os reatores a partir do 10^o dia de operação. Este fato é forte evidência da ocorrência do processo de nitrificação, uma vez que, segundo JENKINS et al (1993) esta bactéria desenvolve com tempos de detenção celular a partir do 8^o dia de operação do reator, pH de 6 a 7,5 e em temperaturas superiores a 18^oC, dentro da faixa mesófila. Estes fatores são os mesmos exigidos para a nitrificação e foram observados nos reatores.

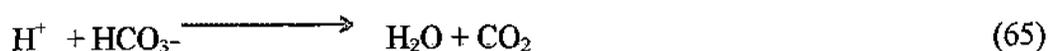
Segundo VON SPERLING (1997), a nitrificação é o processo pelo qual a amônia é oxidada a nitrito e posteriormente a nitrato, por dois gêneros de microrganismos, as bactérias quimioautotróficas *Nitrossomonas* e *Nitrobacter*:



A reação global é a seguinte:



De acordo com a reação global, pode-se observar que a nitrificação consome o oxigênio livre do meio e libera íons H^+ . Os íons H^+ irão agir no sistema de tamponamento bicarbonato-gás carbônico, como mostra a reação a seguir:



Assim, os íons H^+ consomem a alcalinidade bicarbonato e podem gerar ácido carbônico, reduzindo a capacidade tampão do meio e por conseguinte favorecer a redução do pH e conseqüentemente a taxa de nitrificação, uma vez que a mesma é dependente do pH, processando na faixa de 6,5 a 8 (EPA, 1993). A oxidação de 1 mg NH_4^+ -N/L consome 7,1 mg/L de alcalinidade.

Como foi introduzido nitrogênio amoniacal em excesso nos reatores, uma parte do nitrogênio amoniacal provavelmente foi utilizada na síntese celular dos microrganismos e a outra pode ter sido transformada em nitrito e nitrato pelo processo de nitrificação. O excesso de nitrogênio provocou alteração nutricional e química do ambiente e conseqüentemente na população de bactérias, principalmente as nitrificantes, as quais tiveram sua atividade intensificada, gerando provavelmente quantidades maiores de ácidos quando comparada com a gerada em concentrações não elevadas de nitrogênio. Os ácidos gerados pela nitrificação, juntamente com o CO_2 oriundo da decomposição da matéria orgânica, ocasionaram queda da alcalinidade e do pH no interior dos reatores, conforme ilustra as Figuras 43 e 46.

A partir do 14^o dia de operação, o pH e a alcalinidade de todos os reatores começaram novamente a subir e a concentração de nitrogênio total (NTK) começou a decair. O pH oscilou entre 7 e 8,4 e a alcalinidade entre 200 e 400 mg/L, indicando que o sistema estava novamente se estabilizando, e que muito provavelmente a nitrificação estava ocorrendo dentro de sua faixa normal. Resultados mais seguros seriam obtidos se tivesse sido realizada a determinação de nitritos e nitratos.

Mesmo com as oscilações de pH, os valores máximos e mínimos ficaram na faixa de 6,5 a 7,5, citada por METCALF & EDDY (1991), como a ótima para o desenvolvimento das bactérias. Desta maneira não ocorreu drástica alteração do meio

a ponto de inibir o desenvolvimento da microfauna no interior dos reatores, como pode ser observado na Tabela 40.

Apesar do ensaio de biodegradabilidade ser realizado sem controle térmico, os valores de temperatura no interior dos reatores apresentaram pequenas variações, como pode ser observado na Figura 44 e Tabela C3 (Anexo C), mantendo-se entre 24 a 27 °C, situando-se na faixa mesófila (20 a 50 °C) de acordo com METCALF & EDDY (1991).

No início de operação dos reatores, o oxigênio foi fornecido por apenas um aerador de aquário. Entretanto, ao analisar a Figura 45 e Tabela C4 (Anexo C) pode-se observar que a concentração deste parâmetro estava baixa em todos os reatores, principalmente no reator R2, necessitando portanto de aeração mais eficiente. Assim sendo, os reatores receberam mais um aerador, operando desta maneira com dois aeradores. A concentração de oxigênio dissolvido elevou-se, situando na faixa de 4 a 6 mg/L. Devido a estes resultados retirou-se um dos aeradores, entretanto a concentração diminuiu drasticamente, sendo inferior a 1,5 mg/L. Desta maneira o segundo aerador foi retornado aos reatores. Optou-se por operar os reatores com dois aeradores de aquário cada, para assegurar a ocorrência do processo de nitrificação da elevada concentração de nitrogênio amoniacal aplicada aos reatores. Isto porque, de acordo com BARROS (1989), METCALF & EDDY (1991), entre outros autores, o oxigênio dissolvido é pré-requisito indispensável para a ocorrência da nitrificação. A EPA (1993) recomenda que seja mantida no interior dos reatores concentração mínima de OD igual a 2 mg/L, para evitar problemas com os picos de amônia no efluente.

Além disso, VON SPERLING (1997) diz que a nitrificação requer maior garantia da presença de oxigênio do que a remoção da matéria carbonácea, isto porque, na degradação da matéria carbonácea, a fase de absorção que precede o metabolismo, pode armazenar energia de alguma forma até que o oxigênio se torne disponível novamente. Já a nitrificação cessa no instante em que o oxigênio dissolvido se reduz abaixo do nível crítico, reiniciando, rapidamente, assim que o oxigênio dissolvido seja elevado.

Os resultados de alcalinidade dos reatores estão ilustrados na Figura 46 e Tabela C5 (Anexo C). Pode-se perceber que a alcalinidade não apresentou grandes variações no decorrer da operação dos reatores, a não ser a partir do 8^o dia de operação até o 12^o dia. Neste dia, pode ser observada queda da alcalinidade, ocasionada, muito provavelmente, pelo excesso de nitrogênio amoniacal introduzido nos reatores, conduzindo à nitrificação, conforme já explicado anteriormente quando da discussão da variação de pH no interior dos reatores.

De acordo com MADONI (1994), nos processos de lodos ativados, os componentes bióticos são representados pelos decompositores (bactérias e fungos) que utilizam a matéria orgânica dissolvida na água residuária, e pelos consumidores (flagelados heterotróficos, ciliados, rizópodos e pequenos metazoários) que se alimentam das bactérias dispersas e de outros organismos. Nesta comunidade de microrganismos, ocorre interações intra e interespecíficas muito diversificadas. A natureza da microfauna presente é característica da idade do lodo, da saprobicidade do meio, da concentração de oxigênio dissolvido, pH, temperatura, presença de substâncias tóxicas e muitos outros fatores. Desta maneira, no tratamento biológico de resíduos orgânicos, desenvolve-se uma população mista de microrganismos em meio a um substrato e condições ambientais diversificadas (CETESB, 1989).

Os resultados dos exames microscópicos do lodo da FABER-CASTELL utilizado como inóculo, demonstraram alta diversidade de microrganismos com características de estágios avançados de estabilização da matéria orgânica, com a presença de bactérias coloniais, filamentosas formando o esqueleto dos flocos, protozoários livre natantes, sésseis e teca ameba (Tabela 40 e Figura 01 -Apêndice II). Não foi observada a predominância de grupos de organismos sobre outros, indicando as boas condições ambientais do sistema. O lodo, desta maneira, apresentou flocos compactos e grandes, de excelente sedimentabilidade.

Com relação ao exame microscópico realizado durante a adaptação da água residuária, pôde ser observada a manutenção da diversidade da microfauna presente no inóculo, mas com alguns grupos de microrganismos predominantes sobre outros, indicando a presença de alterações ambientais proporcionada pela existência de fatores limitantes que selecionaram o crescimento de grupos de microrganismos mais

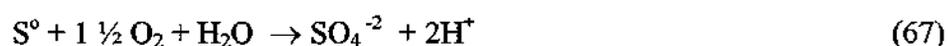


tolerantes a tais fatores, em detrimento dos menos tolerantes. Como as condições de pH, temperatura, oxigênio dissolvido e nutrientes no interior dos reatores estavam de acordo com as condições necessárias para o desenvolvimento da microfauna, é muito provável que a seleção dos microrganismos foi provocada pela mudança das substâncias orgânicas aplicadas nos reatores. Discussão mais detalhada será realizada no item 4.3.2 quando da explicação de remoção da DQO.

O lodo foi considerado adaptado em todos os reatores, quando observou-se a presença de microfauna característica de lodos ativados. No presente trabalho observou-se maior frequência de bactérias em suspensão isoladas e coloniais e conseqüentemente de protozoários ciliados livre-natantes e flagelados em decaimento dos ciliados sésseis e ausência de rotíferos. Houve também a ocorrência de bactérias filamentosas entre os flocos, formando o esqueleto dos mesmos. Como a diversidade de microrganismos manteve-se elevada, os flocos continuaram compactos e grandes, com boa sedimentabilidade.

A partir do 3^o dia de operação observou-se predominância de filamentos de microrganismos semelhantes a *Thiothrix*, em todos os reatores. A presença desta bactéria, segundo JENKINS et al (1993) e BROCK et al (1994) está associada com a presença de compostos contendo enxofre. *Thiothrix* degrada compostos contendo enxofre reduzido, depositando o elemento enxofre dentro das células como reserva energética para obtenção de energia pela oxidação de enxofre a sulfato, caso o suprimento de sulfito decair. Entretanto quando ele é obtido externamente, as bactérias redutoras de enxofre crescem agregadas a partículas deste elemento químico, devido à sua extrema insolubilidade.

O pH dos reatores oscilou entre 6 e 8,4, portanto, é muito provável que a forma de enxofre presente no meio estivesse nas espécies de HS⁻ e H₂S. *Thiothrix* se desenvolve na faixa de pH de 6 a 8 (BROCK et al (1994). Desta maneira, este organismo metabolizou substratos inorgânicos como fonte de energia, oxidando-os a sulfato de acordo com as reações:



Note que um dos produtos das reações é o íon H^+ , contribuindo para a diminuição do pH. Além do mais, pode ocorrer a formação de ácido sulfúrico, contribuindo também para a acidificação do meio.

Muito provavelmente esta bactéria já estava presente no meio. Com a introdução contínua de efluente nos reatores, e portanto de substrato contendo compostos reduzidos de enxofre, o número de filamentos aumentou.

A predominância dos gêneros *Thiothrix* e *Nocardia* entre as bactérias filamentosas, é um forte indício da presença de compostos reduzidos de enxofre e compostos orgânicos com estrutura molecular complexa no efluente introduzido nos reatores. Isto porque, de acordo com BROCK et al (1994), estas bactérias estão entre os pouquíssimos grupos de microrganismos capazes de degradar hidrocarbonetos alifáticos. Hidrocarbonetos são compostos orgânicos contendo somente hidrogênio e carbono e são altamente insolúveis na água.

Segundo JENKINS et al (1993), a presença de *Nocardia* também está relacionada com a presença de espuma nos reatores, a qual foi observada em alguns dias de operação.

A partir dos exames microbiológicos, pôde-se observar também, que a microfauna dos reatores operando com o efluente sem oxidação (R1) e com o efluente oxidado com O_3 (R2), apresentaram características muito semelhantes. O mesmo pode ser dito ao comparar os reatores que receberam efluente oxidado com, H_2O_2/O_3 nas relações 0,2 (R3); 0,4 (R4); 0,6 (R5) e 0,8 (R6). Estes reatores entretanto, apresentaram dinâmica populacional dos microrganismos diferente da apresentada pelos reatores R1 e R2.

Nos reatores R1 e R2 observou-se que, apesar da diversidade de microrganismos ter diminuído um pouco a partir do 3^o dia de operação, em praticamente todos os exames microscópicos havia a presença de toda a microfauna característica de lodos ativados, com bactérias em suspensão, protozoários flagelados, livre-natantes e sésseis. As bactérias filamentosas formavam o "esqueleto" dos flocos estando entre os mesmos e não dispersas no meio. Os flocos eram grandes e compactos, com boa sedimentabilidade.

Já nos reatores R3 a R6, no 3º dia de operação, a diminuição de alguns grupos de microrganismos indicadores do bom funcionamento do sistema, como protozoários livre natantes e os sésseis, foi acompanhada pelo aumento de bactérias filamentosas isoladas em suspensão, resultando em flocos pequenos e dispersos com má sedimentabilidade, principalmente para os reatores R5 e R6. Nos exames microscópicos realizados no 10º e 17º dias de operação, observou-se que no 10º dia ocorreu aumento da diversidade de microrganismos, com o restabelecimento dos grupos que tiveram a sua população diminuída anteriormente. No 17º dia, a comunidade microbiológica estava com elevada diversidade de microrganismos, como a observada no lodo aclimatado. Desta maneira, a partir do 10º dia de operação estava ocorrendo novamente a formação de flocos grandes e compactos com boa sedimentabilidade.

A diminuição da diversidade da microfauna nos reatores operando com efluente oxidado com H_2O_2/O_3 , principalmente nos reatores R5 e R6, pode ter ocorrido devido à formação de subprodutos tóxicos ou diferentes aos que os microrganismos estavam adaptados a degradar, e que não são detectados pelas análises de DQO e DBO. Isto porque, nestes reatores as razões H_2O_2/O_3 foram iguais a 0,6 e 0,8 e portanto as mais elevadas, predominando as reações indiretas e não seletivas do ozônio mediadas pelos radicais hidroxil (OH). Estes subprodutos exigem dos microrganismos a formação de novas enzimas capazes de degradá-los, o que requer tempo, mesmo realizando-se adaptação do lodo.

Já na oxidação com ozônio e com H_2O_2/O_3 nas relações 0,2 e 0,4, muito provavelmente ocorreu a formação menor de subprodutos, os quais entretanto são mais semelhantes aos compostos presentes no efluente sem oxidação. Esta hipótese está sendo considerada, pois os parâmetros de controle de todos os reatores não variaram a ponto de interferir no desenvolvimento da comunidade de microrganismos, estando sempre dentro da faixa necessária para o crescimento da microfauna.

4.4.2. EFICIÊNCIA DOS REATORES

Neste item serão apresentados os resultados e discussões referentes à eficiência dos reatores tratando efluente bruto e oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6; 0,8, por tempo de oxidação de 10 minutos.

4.4.2.1. DQO

A Figura 47 referentes aos dados das Tabelas C6 (ANEXO C), apresenta os resultados de DQO.

Cada figura representa o efluente sobrenadante das amostras dos reatores R1; R2; R3; R4; R5; R6, e permite avaliar quais os reatores mais eficientes na remoção dos parâmetros analisados, e portanto a influência da oxidação do afluente com O_3 e H_2O_2/O_3 na biodegradabilidade das substâncias orgânicas presentes no efluente.

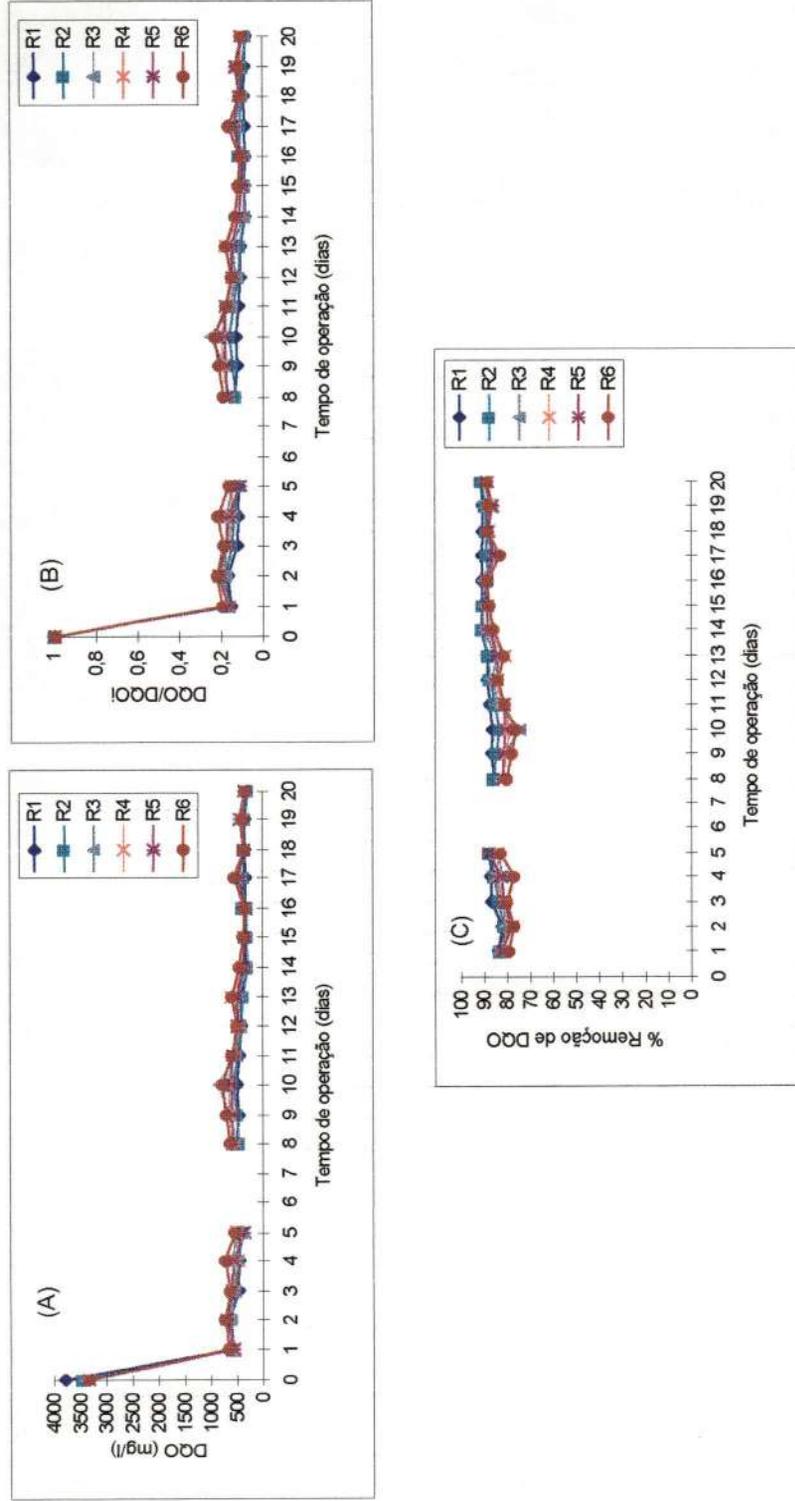


Figura 47 - DQO dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação, do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. (A) Residual DQO; (B) Variação da relação DQO/DQO inicial; (C) Eficiência de remoção de DQO.

Os gráficos desta etapa foram elaborados a partir dos resultados do efluente coletado no dia 28/01/1999. A discussão dos parâmetros analisados serão realizadas para este efluente.

A Tabela C1 (Anexo C) demonstra que a DQO do efluente flotado sem oxidação apresentou valores elevados tanto no 1^o dia de coleta quanto no 10^o dia, sendo iguais a 3800 e 4000 mg/L, respectivamente. Após a oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ por tempo de 10 minutos, ocorreu redução deste parâmetro com eficiências semelhantes às observadas nas Etapas 3 e 4 e ilustradas na Figura 27 e Tabela B3 (Anexo B).

Os gráficos da Figura 47 e Tabelas C6 e C7 (Anexo C) apresentam os resultados de remoção de DQO obtidos durante o ensaio de biodegradabilidade. Na Tabela 41, é apresentada a concentração inicial de DQO nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média.

Tabela 41 - Concentração inicial de DQO nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção no 1 ^o dia de operação (%)	Remoção média (%)
(R1) controle	3800	438,4	84,2	88,4
(R2) O ₃	3470	443,4	83,3	87,2
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	3430	511,3	81,6	85
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	3340	512,8	83,3	84,6
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	3350	505,4	82,8	84,9
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	3340	565,9	79,9	83

De acordo com os gráficos (a) e (b) da Figura 47 e com os resultados da Tabela 41, pode-se observar que o grande decaimento de DQO ocorreu no 1^o dia de operação para todos os reatores. Estes resultados podem ser explicados pela utilização do lodo previamente adaptado. Caso o ensaio de biodegradabilidade fosse realizado com lodo não adaptado, muito provavelmente a degradação iria demorar mais tempo para ocorrer, uma vez que os microrganismos teriam que produzir enzimas para degradar o resíduo. Resultados semelhantes foram obtidos no trabalho desenvolvido por NARKIS & ROTEL (1980). Estes autores concluíram ser necessária a adaptação do resíduo para suprir a fase "lag" de crescimento dos microrganismos.

Já nos demais dias de operação a remoção da matéria orgânica foi resultado primeiramente do fenômeno físico de adsorção aos flocos para posteriormente serem degradadas biologicamente. Esta hipótese é reforçada pelos resultados dos exames microbiológicos. Nestes exames pôde ser observado decaimento na diversidade de microrganismos a partir do 3^o dia de operação, com restabelecimento no 10^o dia, principalmente nos reatores recebendo efluente oxidado com H₂O₂/O₃ (Figura 05 - Apêndice II) indicando provavelmente, a formação pela própria degradação biológica, de subprodutos tóxicos ou diferentes aos que os microrganismos estavam adaptados a degradar.

Segundo POVINELLI (1993), moléculas incompatíveis à degradação biológica, as quais não podendo ser transportadas para o interior celular, terão de ser absorvidas pela superfície celular e então hidrolizadas externamente pelas exoenzimas ou enzimas de parede celular, e posteriormente serem transportadas para o interior da célula.

No processo de lodos ativados, observa-se que a fração suspensa do material orgânico é adsorvida aos flocos e só então reduzida em tamanho e absorvida pela célula. Como as bactérias têm de produzir as exoenzimas para a quebra do material suspenso, o processo de adsorção ao floco é muito mais rápido que o ataque das exoenzimas, e a remoção do material suspenso pelos flocos procede, portanto, muito mais rápido que o consumo pelas bactérias (EIKELBOOM & BUIJSEN, 1994).

4.4.2.2. DBO

A Figura 48 e Tabela C8 (Anexo C) apresentam a remoção de DBO_5 , para os efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 coletado no último dia de operação (20^o dia).

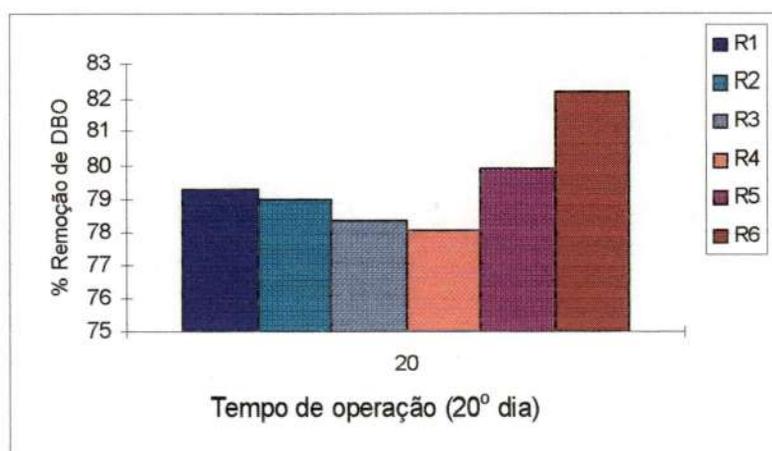


Figura 48 - Eficiência de remoção de DBO referente aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 para o 20^o dia de operação, do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Ao observar a Figura 48, pode-se perceber que para todos os reatores a remoção de DBO_5 , após 20 dias de operação foi elevada. A Tabela 42 demonstra a concentração inicial de DBO_5 nos afluentes, concentração média final nos efluentes, e remoção obtida após o 20^o dia de operação dos reatores.

Tabela 42 - Concentração inicial de DBO_5 nos afluentes, concentração média final nos efluentes, e remoção obtida após o 20^o dia de operação dos reatores

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção após o 20 ^o dia de operação (%)
(R1) controle	2023	543,1	73,1
(R2) O_3	2094	440	79
(R3) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ -0,2	2124	460	78
(R4) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ -0,4	2203	483,5	73,1
(R5) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ -0,6	2160	434	79,9
(R6) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ -0,8	2050	364,5	82,2

De acordo com estes resultados, pode-se observar elevada remoção da fração biodegradável da matéria orgânica. Parte desta remoção foi resultado da mineralização biológica e parte foi convertida em novas células, sendo removida portanto com o lodo.

4.4.2.3. COR VERDADEIRA

A Figura 49 (Tabela C9, Anexo C), apresenta os resultados de Cor Verdadeira. Esses resultados são apresentados na forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função do tempo de operação dos reatores. Ela representa o efluente sobrenadante das amostras dos reatores R1; R2; R3; R4; R5; R6, e permite avaliar quais os reatores mais eficientes na remoção deste parâmetro, e portanto a influência da oxidação do afluente com O_3 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$.

A Tabela 43 demonstra a Cor Verdadeira inicial nos afluentes, cor média final nos efluentes, e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

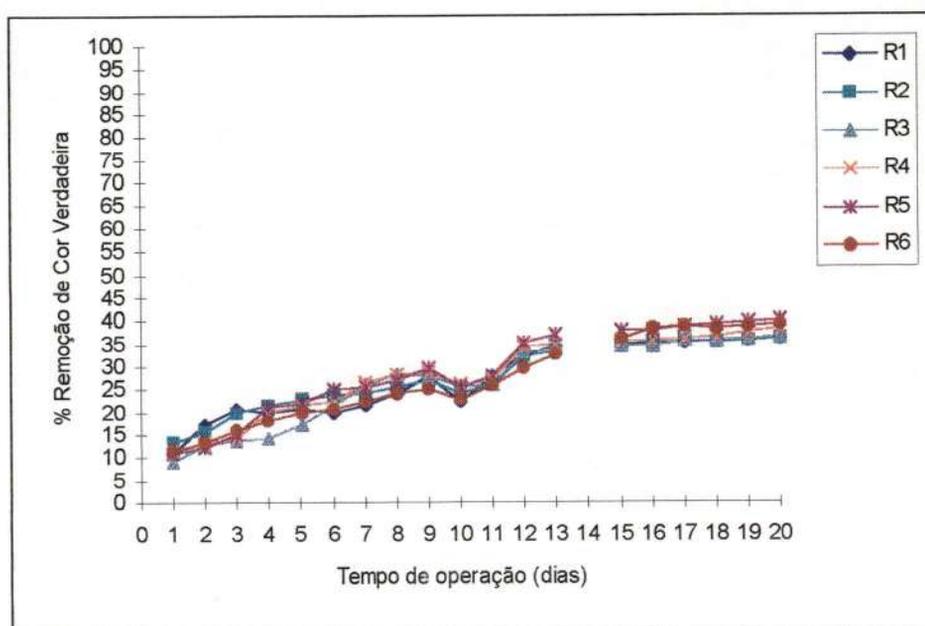


Figura 49 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

↙ Tabela 43 - Cor Verdadeira inicial nos afluentes, cor média final nos efluentes, e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade

Reator	Cor inicial no afluente (uC)	Cor média residual no efluente (uC)	Remoção média (%)
(R1) controle	580	423,6	27
(R2) O ₃	500	362,6	27,5
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	496	364,7	26,5
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	486	351	27,8
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	456	325,1	28,7
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	448	327,6	26,9

Antes de iniciar a discussão de Cor Verdadeira, cabe esclarecer que apesar deste parâmetro não expressar o que realmente ocorre em sistemas de lodos ativados onde determina-se a Cor Total do efluente sobrenadante após sedimentação em decantadores, ele foi escolhido para padronizar os ensaios, uma vez que em todas as etapas deste trabalho foram realizadas a determinação de Cor Verdadeira.

O gráfico da Figura 49 e Tabela C9 (Anexo C) ilustram que a remoção deste parâmetro foi crescente para todos os reatores, principalmente até o 10^o dia de operação. Após este dia de operação a remoção de Cor Verdadeira praticamente se estabilizou. A interferência dos Sólidos Suspensos foi minimizada uma vez que a amostra foi centrifugada. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 43, pode-se observar que a remoção deste parâmetro foi praticamente a mesma para todos os reatores.

4.4.2.4.SÓLIDOS

As Figuras 50 a 52, referentes aos dados das Tabelas C10 a C18 (Anexo C), apresentam os resultados de ST, STV, STF, SST, SSV, SSF, SDT, SDV e SDF, respectivamente. Esses resultados são apresentados na forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função do tempo de operação dos reatores. Cada Figura representa o efluente sobrenadante das amostras dos reatores R1; R2; R3; R4; R5; R6, e permite avaliar quais os reatores mais eficientes na remoção destes parâmetros, e portanto a influência da oxidação do afluente com O₃ e H₂O₂/O₃.

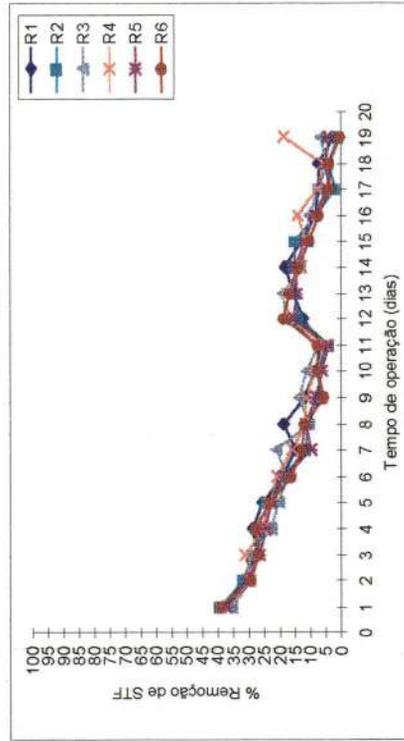
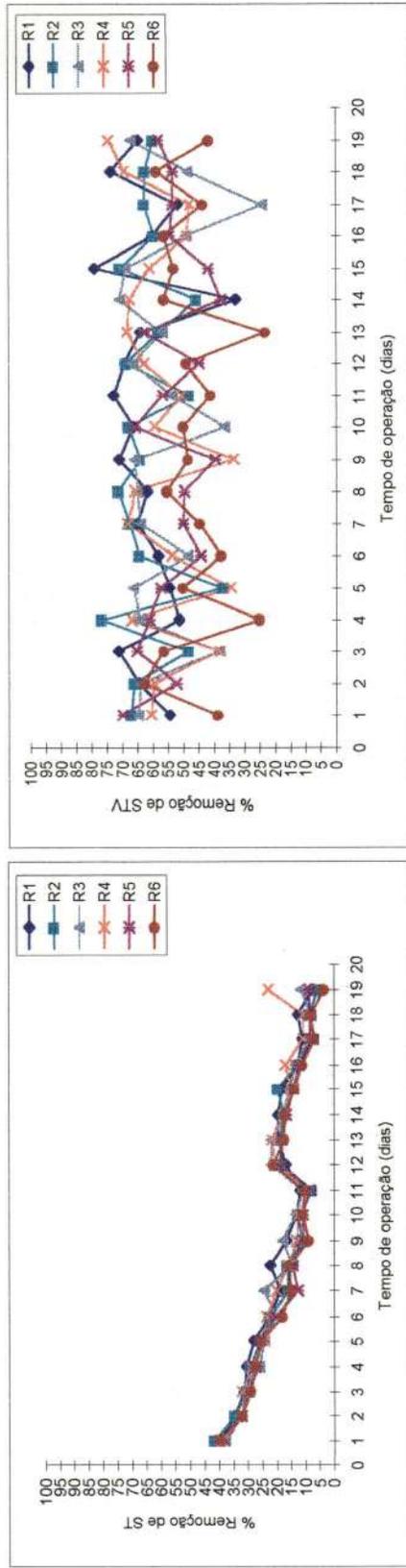


Figura 50 - Eficiência de remoção de ST, STV e STF dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

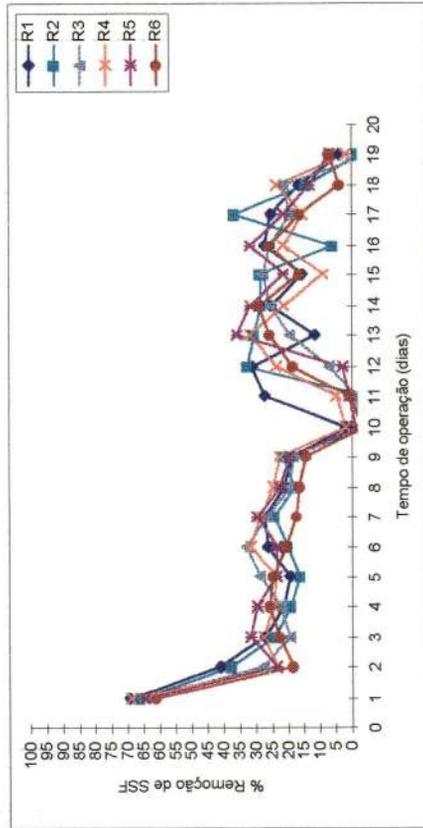
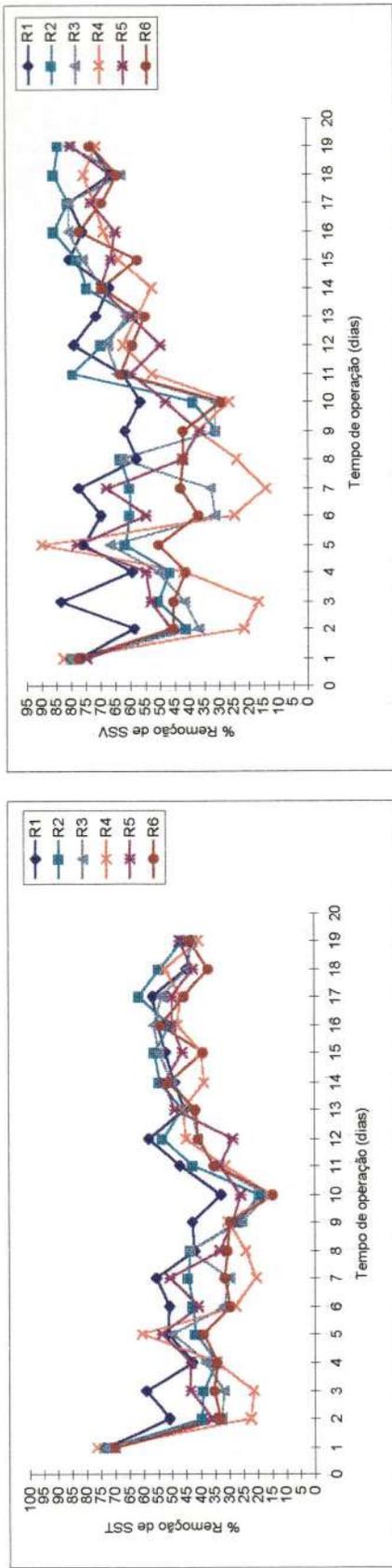


Figura 51 - Eficiência de remoção de SST, SSV e SFF dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

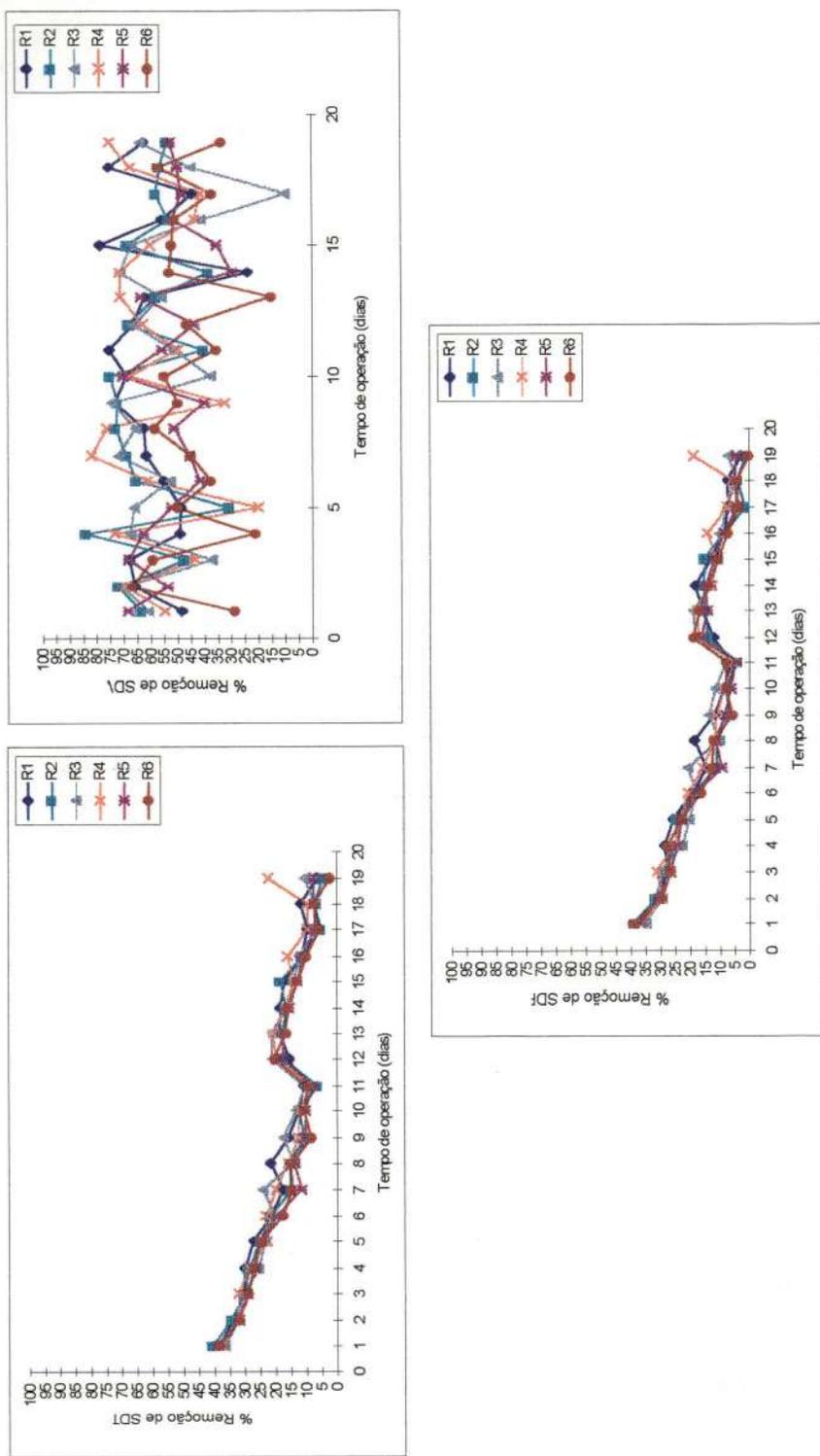


Figura 52 - Eficiência de remoção de SDT, SDV e SDF dos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6 em função do tempo de operação do ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

A Figura 50 e Tabela C10 a C12 (Anexo C) ilustram que para todos os reatores, a máxima remoção de ST e STF ocorreu no 1^o dia de operação decaindo nos demais dias. Os efluentes tratados ainda apresentaram altas concentrações destes parâmetros. Estes resultados provavelmente estão relacionados com a elevada concentração de ST nos afluentes mesmo após oxidação com O₃ e com H₂O₂/O₃ (Tabela C1).

Já as remoções de STV oscilaram muito durante o experimento e variaram entre os reatores. Isto provavelmente foi devido a interferências quando da coleta de amostras nos reatores, uma vez que os mesmos foram vertidos e com isso pode ter ocorrido a passagem de sólidos para as amostras, que não foram eficientemente sedimentados. A remoção média deste parâmetro para todos os reatores, foi bem superior à apresentada pelos ST e STF.

Parcela da fração Volátil dos ST muito provavelmente foi removida por oxidação biológica e a outra foi removida por sedimentação com o lodo. Já a fração Fixa foi totalmente removida com o lodo, uma vez que não é passível de ser removida por oxidação.

As Tabelas 44 a 46 demonstram a concentração inicial de ST, STF e STV nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

Tabela 44 - Concentração inicial de ST nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção no 1 ^o dia de operação (%)	Remoção média (%)
(R1) controle	16062	12759,7	39,8	20,6
(R2) O ₃	15460	12535,1	41,6	18,9
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	15406	12368,32	38	19,7
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	15350	12204,4	39	20,5
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	15300	12546,5	40	18
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	15256	12551,9	39,5	17,7

Tabela 45 - Concentração inicial de STF nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção no 1 ^o dia de operação (%)	Remoção média (%)
(R1) controle	14752	12270,4	38,5	16,8
(R2) O ₃	14196	12048,8	39,3	15,1
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	14180	11844,1	35,6	16,5
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	14150	11696,3	37,2	17,3
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	14104	11994,6	37,5	14,9
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	14066	11924,1	39,6	15,2

Tabela 46 - Concentração inicial de STV nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção média (%)
(R1) controle	1310	489,2	62,6
(R2) O ₃	1264	486,3	61,5
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	1226	524,2	57,2
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	1200	508,1	57,6
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	1196	551,9	53,8
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	1190	627,8	47,2

A Figura 51 e Tabelas C13 a C15 (Anexo C) apresentam as remoções de SST, SSV e SSF. De acordo esta Figura, pode-se observar que para todos os gráficos, a máxima remoção de Sólidos Suspensos ocorreu no 1^o dia de operação, para todos os reatores, com abrupto decaimento no 2^o dia oscilando nos demais dias, e ocorrendo variação entre os reatores.

A remoção média de SSV foi bem superior à apresentada para SSF. Isto demonstra que a fração Volátil dos Sólidos Suspensos, não foi somente removida pelo lodo mas também oxidada pelo metabolismo bacteriano. Já a fração fixa foi totalmente removida pelo lodo.

As Tabelas 47 a 49 demonstram a concentração inicial de SST, SSV e SSF nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

Tabela 47 - Concentração inicial de SST nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção no 1 ^o dia de operação (%)	Remoção média (%)
(R1) controle	472	233,8	74,15	50,47
(R2) O ₃	448	241,8	74,11	46,03
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	442	256,1	73,30	42,06
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	440	271,1	76,82	38,37
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	434	244	70,51	43,78
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	428	260,9	70,56	39,03

Tabela 48 - Concentração inicial de SSV nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção no 1 ^o dia de operação (%)	Remoção média (%)
(R1) controle	268	79,2	77,6	70,4
(R2) O ₃	252	88,6	80,1	64,8
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	248	103,5	79,8	58,4
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	246	121,5	82,9	50,6
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	240	94,6	75	60,6
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	236	106	78	55

Tabela 49 - Concentração inicial de SSF nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção no 1 ^o dia de operação (%)	Remoção média (%)
(R1) controle	204	154,5	69,6	24,2
(R2) O ₃	196	153,1	66,3	21,8
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	194	153	64,9	21,1
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	194	149,7	69	22,8
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	194	149,4	64,9	23
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	192	154,9	61,4	19,3

Os resultados de remoção de Sólidos Dissolvidos, apresentados na Figura 52 (Tabelas C16 a C18), são muito semelhantes aos de Sólidos Totais (Figura 50), uma vez que, conforme ilustrado na Tabela C1 (Anexo C), grande parcela dos Sólidos Totais está sob a forma dissolvida. Um outro fator de relevante importância foi a baixa relação SDV/SDT (Tabela 38) com valores iguais a 0,06 e 0,07, demonstrando que grande parte dos Sólidos Dissolvidos que entra nos reatores são fixos, assim como ocorreu com os Sólidos Totais (Tabela 38).

Desta maneira, uma parcela da fração Volátil dos SDT muito provavelmente foi removida por oxidação biológica e outra foi convertida em biomassa, sendo removida pelo lodo. Já a fração fixa foi totalmente removida por sedimentação com o lodo.

As Tabelas 50 a 52 demonstram a concentração inicial de SDT, SDV e SDF nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

Tabela 50 - Concentração inicial de SDT nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1º dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção no 1º dia de operação (%)	Remoção média (%)
(R1) controle	15590	12525,9	38,7	19,6
(R2) O ₃	15012	12293,4	40,6	18,1
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	14964	12112,2	36,9	19,0
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	14910	11933,2	37,9	19,9
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	14866	12302,5	39,1	17,2
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	14828	12290,9	38,6	17,1

Tabela 51 - Concentração inicial de SDV nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1º dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade.

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção no 1º dia de operação (%)	Remoção média (%)
(R1) controle	1042	410	48,7	60,6
(R2) O ₃	1012	397,7	64,0	60,7
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	978	421,1	61,1	56,9
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	954	386,6	55,1	59,4
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	956	457,2	68,8	52,1
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	954	521,8	29,3	45,3

Tabela 52 - Concentração inicial de SDF nos afluentes, concentração média final nos efluentes, remoção no 1^o dia de operação e remoção média obtida no ensaio de biodegradabilidade

Reator	Concentração inicial no afluente (mg/L)	Concentração média residual no efluente (mg/L)	Remoção no 1 ^o dia de operação (%)	Remoção média (%)
(R1) controle	14548	121115,9	38	16,7
(R2) O ₃	14000	11895,7	39	15
(R3) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,2	13986	11691	35,2	16,4
(R4) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,4	13956	11546,6	36,7	17,2
(R5) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,6	13910	11845,3	37	14,8
(R6) H ₂ O ₂ /O ₃ -0,8	13874	11769,1	39,3	15,2

Observa-se nas Figuras 50, 51 e 52 no 10^o dia de operação queda na remoção dos sólidos dos efluentes tratados, devido possivelmente, à introdução nos reatores de afluentes com concentrações maiores de sólidos quando comparada com as concentrações dos afluentes do dia 28/01/99 (Tabela 37). Observa-se também que o sistema rapidamente se recuperou.

As eficiências de remoção de DQO, Cor Verdadeira e Sólidos do ensaio de biodegradabilidade apresentaram resultados muito semelhantes com os apresentados pelo reator biológico da indústria Têxtil CAFI, conforme ilustrado na Tabela 13. Entretanto neste reator, conforme observado na Figura 02 (Apêndice II), as bactérias e fungos são os únicos microrganismos presentes, com forte predominância de fragmentos de bactérias filamentosas dispersas em suspensão. Os flocos são pequenos e ao invés de sedimentar, flutam. A característica do tratamento biológico, juntamente com as características do corante índigo Bann, já citadas anteriormente, e do efluente enviado para o reator, faz com que seja muito provável que as bactérias filamentosas e os fungos sirvam como suporte para a adsorção das moléculas corantes, e desta maneira o mecanismo de remoção seja predominantemente um fenômeno físico.

Ainda, de acordo com os resultados da Tabela 13, referentes ao tratamento biológico da ETE da indústria Têxtil CAFI, pode-se observar aumento de SST e SSF

apresentada pelo efluente do reator no dia 21/03/96. Este fenômeno só não ocorre com maior frequência, devido à eficiente oxigenação do meio e à configuração do reator, pois como o mesmo foi projetado para operar em anaerobiose, segundo os mesmos princípios do reator de manta de lodo (UASB), a separação sólido-líquido ocorre no topo do reator. Entretanto para conclusões mais precisas seria necessário realizar monitoramento de toda a ETE, não sendo o objetivo deste trabalho.

4.5. -ETAPA 6- ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO /OZÔNIO DO EFLUENTE FINAL TRATADO PELA ETE DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

4.5.1. DETERMINAÇÃO DAS DOSAGENS APLICADAS DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 , foi determinada, primeiramente, a produção total do gerador de ozônio para cada tempo de aplicação estabelecido (1; 2,5; 5; 7,5; e 10 minutos), conforme ilustram a Figura 53 e a Tabela 53, referentes aos resultados da Tabela D1 (Anexo D). Esta tabela demonstra mais detalhadamente os métodos realizados na determinação da produção total do gerador de ozônio.

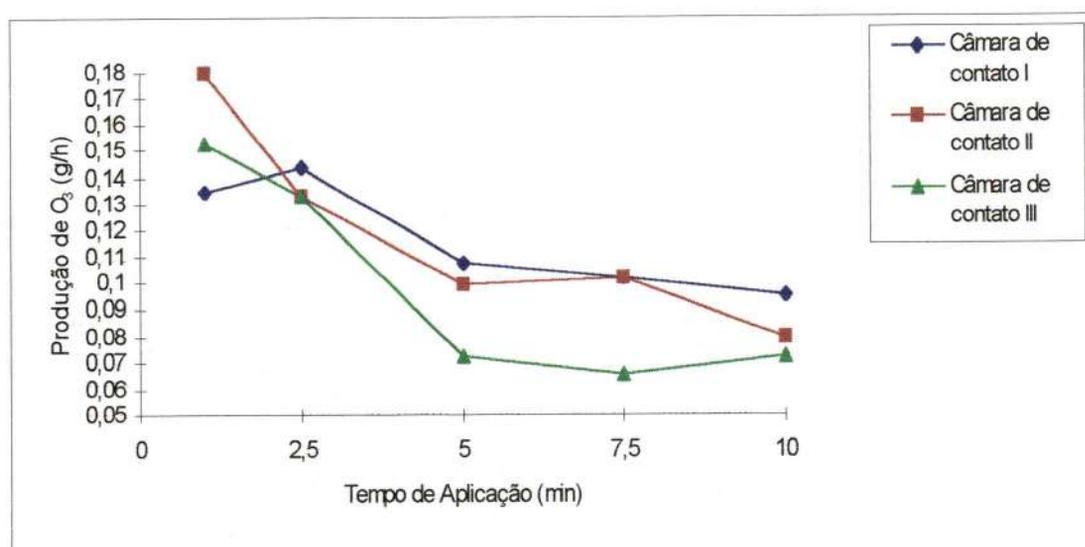


Figura 53 - Produção do gerador de ozônio em função dos tempos de aplicação de ozônio nas câmaras de contato I, II e III

A produção do gerador de ozônio foi determinada com o objetivo de calcular as dosagens aplicadas de ozônio em cada câmara de contato, conforme descrito no item 3.4.1. e 3.7. e ilustrado na Tabela 53.

Conhecendo-se as dosagens aplicadas de ozônio, determinou-se as dosagens e o volume de peróxido de hidrogênio a serem aplicados em cada relação H_2O_2/O_3

estabelecida, para cada tempo de aplicação de ozônio estabelecido, conforme ilustra a Tabela 53.

O cálculo do volume de peróxido de hidrogênio está descrito no item 3.5.1.1. A concentração da solução comercial de peróxido de hidrogênio utilizada foi igual a 306 g/L, conforme descrito no item 4.2.1.

Tabela 53 - Produção total do gerador de ozônio, dosagens de O_3 e H_2O_2 e do volume de H_2O_2 aplicado em cada câmara de contato, referentes aos ensaios de oxidação do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Ensaio de oxidação	Câmaras de contato	Tempo de aplicação (min)	Produção Total O_3 (g/h)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)	Dosagem aplicada H_2O_2 (mg/L)	Volume aplicado H_2O_2 (mL)
O_3	I	1	0,14	2,2		
		2,5	0,14	6,0		
		5	0,11	9,0		
		7,5	0,10	12,7		
		10	0,10	16,0		
$H_2O_2/O_3 - 0,2$	II	1	0,18	3	0,6	2
		2,5	0,13	5,5	1,1	4
		5	0,10	8,2	1,6	5
		7,5	0,10	12,7	2,5	8
		10	0,08	13,8	2,7	9
$H_2O_2/O_3 - 0,4$	III	1	0,15	2,5	1,0	3
		2,5	0,13	5,5	2,2	7
		5	0,07	6	2,4	8
		7,5	0,07	8,2	3,3	11
		10	0,07	12	4,8	16
$H_2O_2/O_3 - 0,6$	I	1	0,14	2,2	1,3	4
		2,5	0,14	6,0	3,6	12
		5	0,11	9,0	5,4	18
		7,5	0,10	12,7	7,6	25
		10	0,10	16	9,5	31
$H_2O_2/O_3 - 0,8$	II	1	0,18	3	2,4	8
		2,5	0,13	5,5	4,4	15
		5	0,10	8,2	6,6	22
		7,5	0,10	12,7	10,2	33
		10	0,08	13,8	11,0	36

4.5.2. DETERMINAÇÃO DO EXCESSO DE GÁS OZÔNIO ("OFF-GAS")

A determinação do excesso de gás ozônio ("off-gas") nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 foi realizada conforme descrito no item 3.4.1.2., e está ilustrada na Tabela 54. A Tabela D2 (Anexo D) demonstra detalhadamente os resultados da sua determinação.

4.5.3. DETERMINAÇÃO DO RESIDUAL DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A Tabela 54 ilustra os resultados de residual de ozônio encontrado nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 . O método utilizado foi o DPD.

O residual de peróxido de hidrogênio no efluente não pôde ser determinado, pois não foi possível adquirir os reagentes.

4.5.4. BALANÇO DE MASSA DO SISTEMA DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO/OZÔNIO

Conforme descrito nos itens 2.6.3.1., 2.7.1.1 e 3.4.3.1. é necessário realizar o balanço de massa para o sistema de oxidação a fim de determinar o consumo de ozônio e peróxido de hidrogênio nos ensaios de oxidação. Nos ensaios com H_2O_2/O_3 é necessário realizar um balanço de massa para o ozônio e outro para o peróxido de hidrogênio, pois estes oxidantes apresentam comportamentos distintos na oxidação do efluente.

Como cada câmara de contato corresponde a um ensaio de oxidação, o balanço de massa foi realizado para cada câmara de contato correspondente ao seu respectivo ensaio.

O balanço de massa para o ensaio com O_3 foi realizado conforme descrito nos itens 3.4.3. e 4.2.5., e está ilustrado na Tabela 54.

No ensaio com H_2O_2/O_3 não foi possível realizar o balanço de massa para o peróxido de hidrogênio, uma vez que não foi determinado o residual deste oxidante. Assim, tem-se somente a dosagem aplicada.

As Figuras 54 a 56 ilustram as dosagens consumidas de ozônio e as aplicadas de peróxido de hidrogênio em função dos tempos de aplicação de ozônio. Cada gráfico que compõe estas figuras, representa os ensaios de oxidação com O_3 e com H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6; 0,8, e permitem verificar e comparar as dosagens consumidas de ozônio com relação aos tempos de aplicação para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 .

Tabela 54 - Balanço de massa para ozônio, correspondente aos ensaios de oxidação do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Ensaio de oxidação	Tempo de aplicação (min)	Dosagem aplicada H_2O_2 (mg/L)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)	Dosagem "off-gas" O_3 (mg/L)	Residual O_3 (mg/L)	Consumo O_3 (mg/L)
O_3	1		2,2	0	0	2,2
	2,5		6	1,5	0	4,5
	5		9	3	0	6
	7,5		12,7	7,5	0,01	5,2
	10		16,0	10,5	0	5,4
$H_2O_2/O_3-0,2$	1	0,6	3	0	0	3
	2,5	1,1	5,5	2,1	0	3,4
	5	1,6	8,2	3,6	0,01	4,6
	7,5	2,5	12,7	9	0	3,7
	10	2,7	13,8	10,5	0	3,3
$H_2O_2/O_3-0,4$	1	1,0	2,5	0	0,01	2,5
	2,5	2,2	5,5	1,8	0,02	3,7
	5	2,4	6	2,7	0,02	3,3
	7,5	3,3	8,2	4,8	0,01	3,4
	10	4,8	12	6,0	0,09	6
$H_2O_2/O_3-0,6$	1	1,3	2,2	0	0,01	2,2
	2,5	3,6	6	2,1	0,01	3,9
	5	5,4	9	2,1	0,01	7
	7,5	7,6	12,7	6	0,02	6,7
	10	9,5	16,0	10,5	0,02	5,4
$H_2O_2/O_3-0,8$	1	2,4	3	0	0,01	3
	2,5	4,4	5,5	1,5	0,01	4,0
	5	6,6	8,2	6	0	2,2
	7,5	10,2	12,7	9	0,01	3,7
	10	11,0	13,8	12	0	1,8

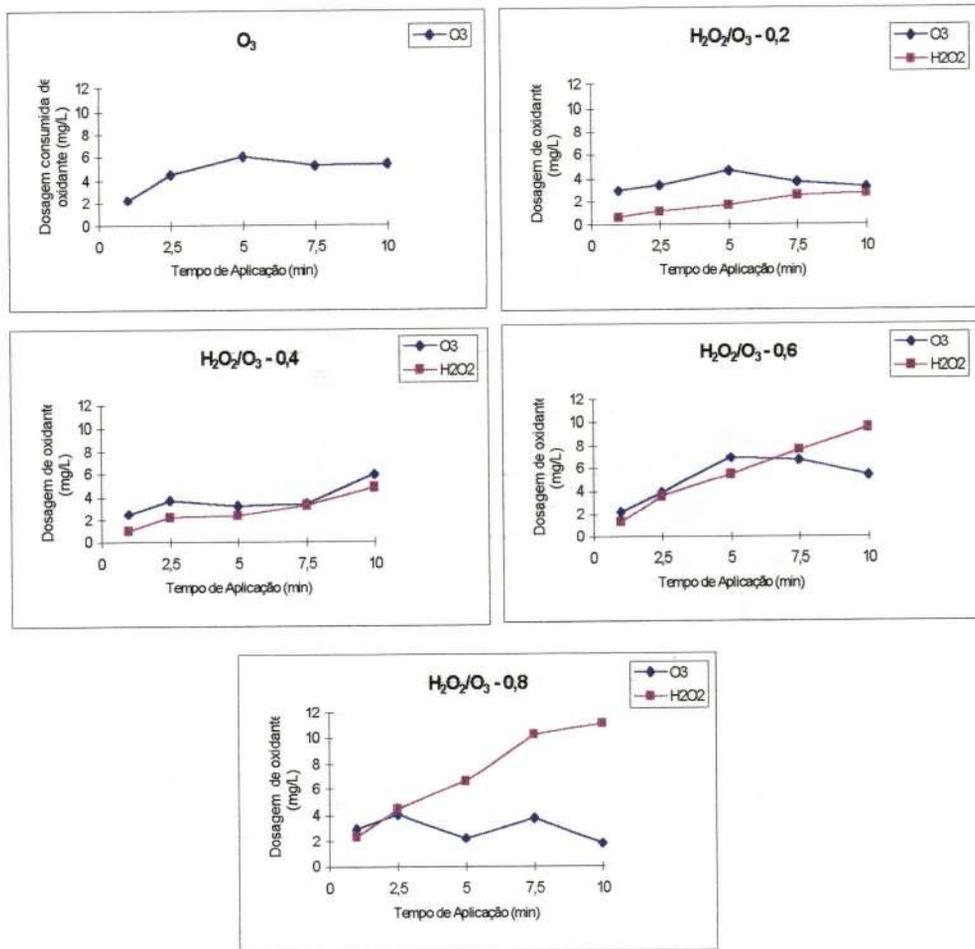


Figura 54 - Dosagens consumidas de ozônio e dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio em função dos tempos de aplicação de ozônio nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

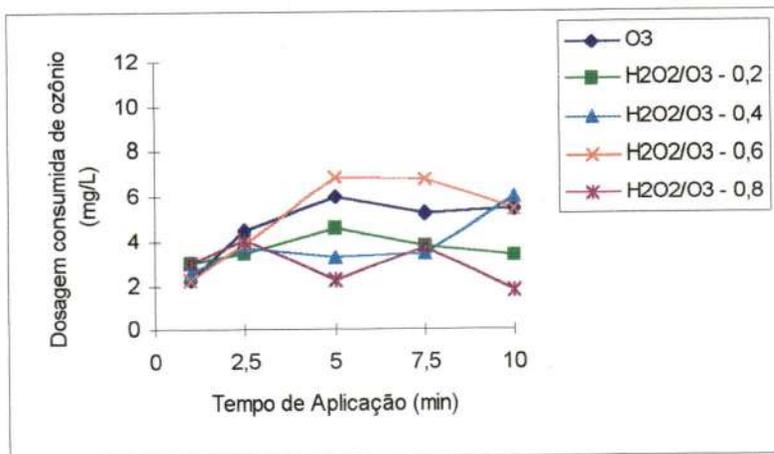


Figura 55 - Dosagens consumidas de ozônio em função dos tempos de aplicação de ozônio nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

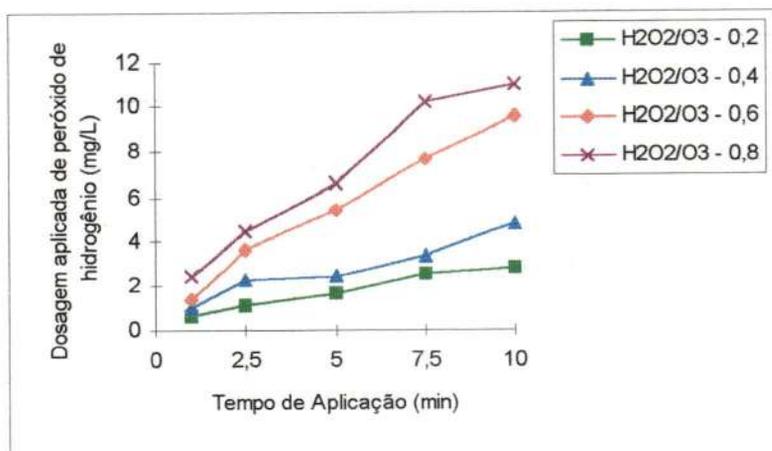


Figura 56 - Dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio em função dos tempos de aplicação de ozônio nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Ao analisar as Figuras 54 e 55, bem como a Tabela 54, observa-se que tanto no ensaio de oxidação com O_3 quanto com H_2O_2/O_3 o consumo de ozônio aumentou com o tempo de aplicação deste oxidante nas câmaras de contato, até o tempo de aplicação de 5 minutos. Após este tempo de aplicação, as concentrações de gás ozônio que saíram das câmaras de contato, o "off-gas", apresentaram grande aumento. Como o residual na fase líquida foi praticamente ausente, conclui-se que o ozônio aplicado às câmaras de contato I, II e III não foi consumido totalmente, sendo grande parte liberada do sistema de oxidação através do "off-gas", principalmente nos tempos de oxidação de 7,5 e 10 minutos. Isto indica que tempos de oxidação superiores a 5 minutos não foram eficientes na oxidação do efluente.

Ao observar os gráficos dos ensaios com H_2O_2/O_3 (Figuras 54 e 56), pode-se verificar que as dosagens aplicadas de peróxido de hidrogênio aumentaram com o aumento no tempo de aplicação de ozônio para cada relação H_2O_2/O_3 e entre as relações H_2O_2/O_3 -0,2; 0,4; 0,6 e 0,8. Estes resultados já eram esperados uma vez que o aumento no tempo de aplicação de ozônio nas câmaras de contato, foi acompanhado pelo aumento nas dosagens aplicadas deste oxidante e conseqüentemente de peróxido de hidrogênio.

Conforme descrito nos item 4.5.3 não foi possível determinar o residual de peróxido de hidrogênio no efluente oxidado, e com isso não pode ser afirmado que as dosagens consumidas aumentaram com o aumento das dosagens aplicadas nas câmaras de contato. Entretanto como o peróxido de hidrogênio é um ácido fraco, ao entrar em contato com a água, dissocia-se formando o íon hidroperóxido o qual por sua vez é altamente reativo ao ozônio, conforme citado no item 2.3.1.1., e portanto capaz de iniciar o processo de cadeia cíclica de decomposição do ozônio. Desta maneira, é muito provável que a dosagem aplicada deste oxidante seja em grande parte consumida na decomposição do ozônio.

4.5.5. OXIDAÇÃO DO EFLUENTE

Neste item serão apresentados os resultados referentes aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.

O efluente foi oxidado em todos os ensaios com o seu pH natural, cujo valor oscilou entre 7 - 7,3.

4.5.5.1. ALCALINIDADE

A Tabela 55 apresenta os resultados da variação da alcalinidade do efluente nos ensaios com O_3 e H_2O_2/O_3 , permitindo avaliar a influência deste parâmetro na oxidação do efluente.

Tabela 55 - Alcalinidade referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Tempo aplicação (minuto)	Alcalinidade bicarbonato (mg $CaCO_3$ /L)				
	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$
0	75	75	75	75	75
1	75	75	45	60	60
2,5	60	60	60	60	60
5	60	45	45	45	45
7,5	45	60	60	45	45
10	75	45	45	45	60

A partir dos resultados da Tabela 55, e comparando com os resultados das Etapas 3 e 4, pode-se observar que o efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI apresentou baixa alcalinidade bicarbonato, igual a 75 mg/L, durante todos os ensaios de oxidação.

O pH de oxidação oscilou entre 7 - 7,3. Nesta faixa de pH, de acordo com LANGLAIS et al (1991), observa-se a predominância das reações diretas do ozônio. A alcalinidade bicarbonato, desta maneira, deveria favorecer este mecanismo de reação do ozônio. Entretanto como o efluente não apresentou elevada alcalinidade é muito provável que a sua contribuição não foi considerável.

4.5.5.2. DQO E COR VERDADEIRA

As Figuras 57 e 58, referentes aos dados das Tabelas D3 e D4 (Anexo D), apresentam os resultados de DQO e Cor Verdadeira, respectivamente.

Esses resultados são apresentados na forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função dos tempos de aplicação de ozônio. Cada gráfico que compõe estas figuras, representa os ensaios de oxidação com O_3 e com H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 e permitem avaliar quais os tempos de aplicação de ozônio e quais as razões H_2O_2/O_3 mais eficientes na remoção dos parâmetros analisados.

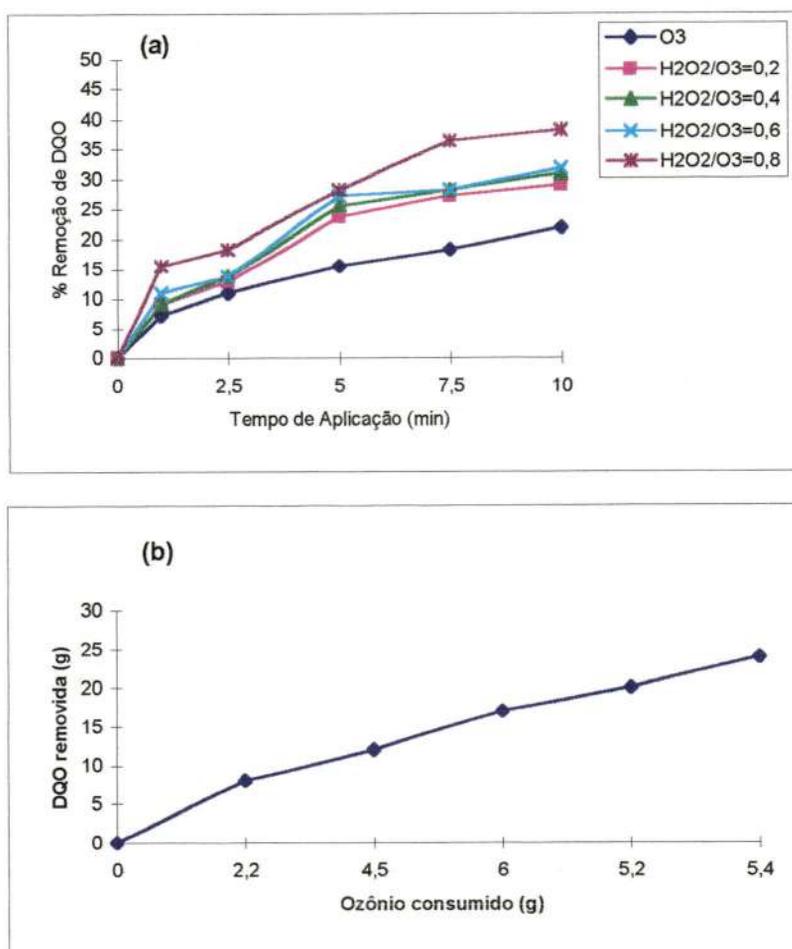


Figura 57 - (a) Eficiência de remoção de DQO em função dos tempos de aplicação de ozônio, (b) DQO removida em função do consumo de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI.

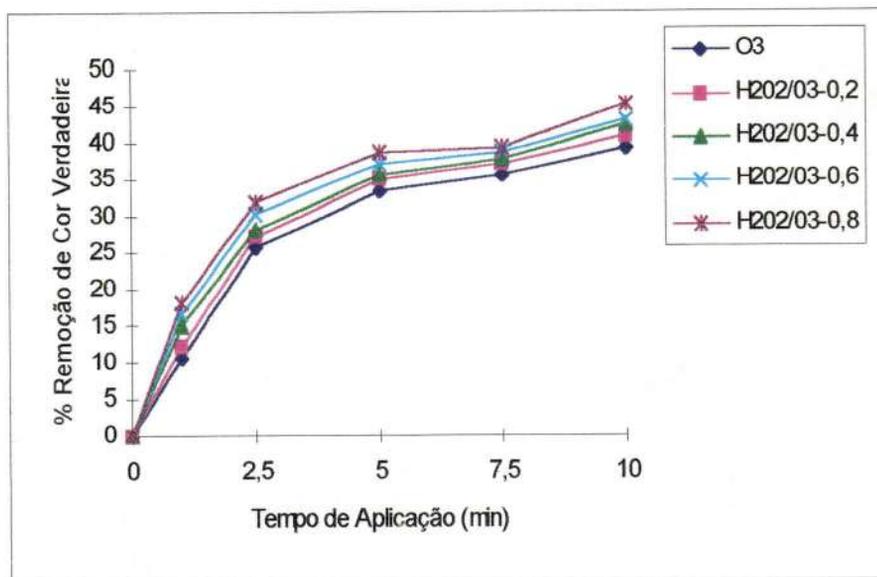


Figura 58 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

A Tabela 56 demonstra as remoções de DQO e Cor Verdadeira para os ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ nos tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos.

Tabela 56 - Máximas remoções de DQO e Cor Verdadeira após oxidação com tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos.

Tempo de aplicação de O ₃ (min)	O ₃	H ₂ O ₂ /O ₃ 0,2	H ₂ O ₂ /O ₃ 0,4	H ₂ O ₂ /O ₃ 0,6	H ₂ O ₂ /O ₃ 0,8	Remoção (%)
	5	15,4	23,6	25,4	27,3	
10	21,8	29	30,9	31,8	38,2	
5	33,3	34,8	35,6	37,1	38,6	Cor Verdadeira
10	39,4	40,9	42,4	43,2	45,4	

De acordo com as Figuras 57 e 58 e Tabela 56, pode-se observar que nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 , foram obtidos melhores resultados de remoção de DQO e Cor Verdadeira quando comparado com os ensaios com O_3 somente. Foi possível observar também que ao aumentar a relação H_2O_2/O_3 , a eficiência de remoção aumentou, sendo máxima para a relação $H_2O_2/O_3 = 0,8$.

Ainda de acordo com estas Figuras e com a Tabela 56, pode-se observar que com aumento do tempo de aplicação de ozônio, nos ensaios de oxidação com O_3 e com H_2O_2/O_3 e portanto aumento nas dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio nas câmaras de contato, houve grande aumento de remoção de DQO e Cor Verdadeira até o tempo de aplicação igual a 5 minutos. Com tempos de aplicação mais longos a remoção aumentou sendo máxima no tempo de aplicação de 10 minutos. Entretanto, após o tempo de aplicação de 5 minutos o aumento nas eficiências de remoção de tais parâmetros não foi tão significativo, principalmente nas relações $H_2O_2/O_3 = 0,2; 0,4$ e $0,6$.

Os resultados de remoção de DQO e Cor Verdadeira podem ser explicados pelo balanço de massa realizado para os ensaios de oxidação e descritos no item 4.4.4. Pelo balanço de massa, observa-se que o consumo de ozônio aumentou e foi máximo até o tempo de aplicação de 5 minutos. Desta maneira, a eficiência de remoção foi crescente, até este tempo de aplicação, a partir do qual não houve aumento significativo na eficiência de remoção de DQO e Cor Verdadeira, em função do tempo de aplicação de ozônio, uma vez que não houve aumento nas dosagens consumidas deste oxidante, sendo grande parte liberada do sistema como "off-gas". Isto provavelmente foi devido à reação de oxidação mais lenta, resultado da mudança na estrutura das substâncias orgânicas presentes no efluente, as quais são mais difíceis de serem degradadas pelo ozônio.

As maiores eficiências de remoção para os ensaios com H_2O_2/O_3 , principalmente com relação à DQO, indicam a ocorrência do mecanismo de reação indireta do ozônio com os compostos orgânicos.

Conforme verificado durante a revisão bibliográfica, a reação direta do ozônio é observada quando a oxidação é realizada com valores de pH não alcalinos e/ou na presença de radicais sequestrantes da decomposição do ozônio, entre eles os íons

carbonatos e bicarbonatos. Já a reação indireta mediada pelos radicais hidroxil (OH) são observadas quando o pH de oxidação é alcalino e não há a presença de radicais seqüestrantes.

O efluente oxidado apresentou valores de pH próximo ao neutro, entre 7 - 7,3, e baixa alcalinidade bicarbonato, quando comparada aos valores apresentados nas etapas 3 e 4. Analisando o pH de oxidação, muito provavelmente o mecanismo de reação direta do ozônio predominou no ensaio de oxidação com O_3 . Já nos ensaios com o H_2O_2/O_3 , o mecanismo predominante foi o da reação indireta do ozônio mediado pelos radicais OH. Isto ocorreu pois apesar do pH não ser alcalino, a alcalinidade bicarbonato foi baixa e a presença de peróxido de hidrogênio favoreceu a reação indireta.

A teoria para explicar estes resultados é a mesma apresentada nas Etapas 3 e 4, uma vez que em ambas as etapas, o efluente foi oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3 .

Como as eficiências de remoção de DQO e Cor Verdadeira nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 , foram superiores à oxidação com O_3 , e como esta eficiência aumentou conforme aumentava a relação H_2O_2/O_3 , sendo máxima para a relação 0,8, pode-se concluir que os compostos orgânicos presentes no efluente apresentam menor reatividade ao ozônio molecular.

Com o aumento da relação H_2O_2/O_3 , maiores dosagens de peróxido de hidrogênio foram aplicadas às câmaras de contato, com isso mais íons hidroperóxido foram formados favorecendo a reação indireta. Como o pH de oxidação não foi alcalino, o aumento dos íons hidroperóxido provavelmente não favoreceu a rápida formação de HO_2 e OH a partir da reação do O_3 com HO_2 , não propiciando desta maneira a reação destes radicais para a formação de O_2 e água, superior à velocidade de decomposição do ozônio. Se a velocidade de reação dos radicais HO_2 e OH fosse superior à velocidade de decomposição do ozônio, a reação direta seria favorecida e com isso poderia ocorrer inibição da destruição de alguns compostos orgânicos poluentes, principalmente os que não são reativos à ação direta do ozônio e diminuir a eficiência de remoção de DQO e Cor Verdadeira com o aumento da relação H_2O_2/O_3 .

Este quadro vem favorecer a hipótese de que grande parte do peróxido de hidrogênio aplicado nas câmaras de contato foi consumido na decomposição do ozônio.

Os resultados das Figuras 57 e 58, demonstram ainda, que o processo avançado de oxidação, para o efluente estudado e nas condições investigadas, apresentou eficiências de remoção de Cor Verdadeira ligeiramente superiores em relação à DQO.

Segundo GÄHR et al. (1994), os processos de oxidação removem a cor de efluentes industriais pela quebra das ligações dos compostos orgânicos policíclicos que alternam simples e duplas ligações, abrindo assim a molécula para clarificar a água. A DQO é removida pela oxidação completa dos compostos orgânicos.

Portanto, no presente trabalho, o processo de oxidação provavelmente não mineralizou as complexas moléculas corantes, mas oxidou parcela delas em pequenas moléculas, que não foram degradadas eficientemente pela ozonização. Deste modo, ocorreu melhor remoção de Cor mas provavelmente, considerável parcela das moléculas oxidadas acabaram formando moléculas menores que continuaram a exercer demanda por oxigênio, resultando em menores eficiências de remoção de DQO em relação à Cor Verdadeira.

4.5.5.3. SÓLIDOS

As Figuras 59 a 61, referentes aos dados das Tabelas D5 a D7 (Anexo D), apresentam os resultados de ST e STV, SST e SSV, SDT e SDV, respectivamente.

Esses resultados são apresentados na forma de curvas de eficiência de remoção do parâmetro analisado em função dos tempos de aplicação de ozônio. Cada gráfico que compõe estas figuras, representa os ensaios de oxidação com O_3 e com H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 e permitem avaliar quais os tempos de aplicação de ozônio e quais as razões H_2O_2/O_3 mais eficientes na remoção dos parâmetros analisados.

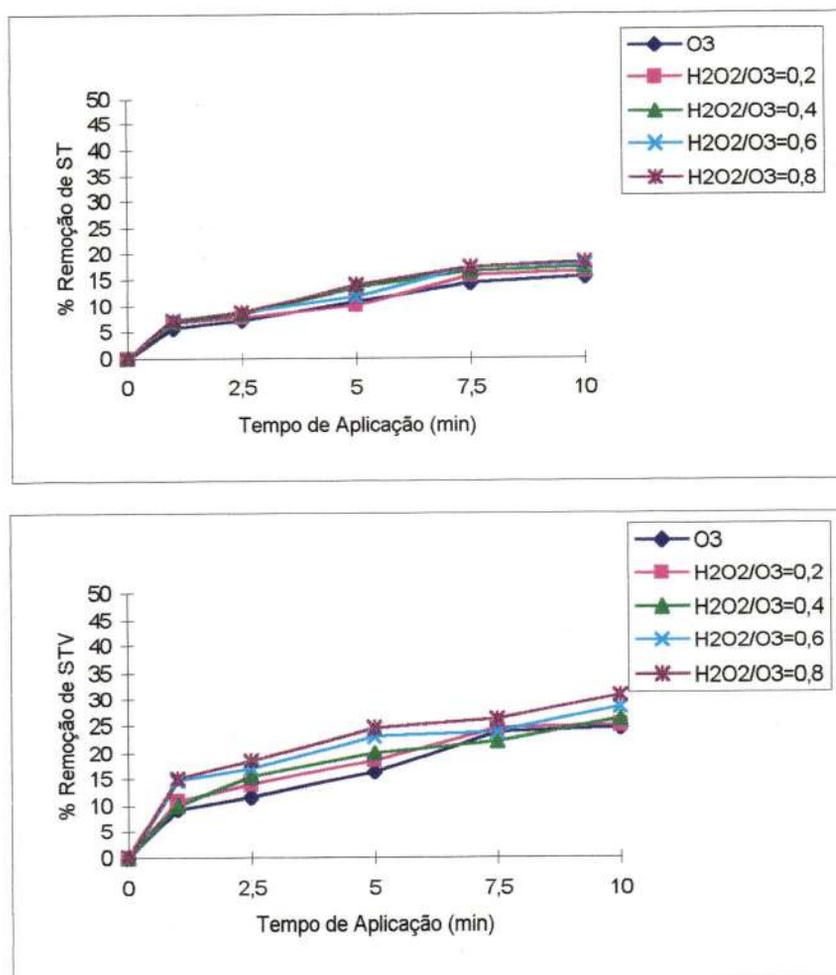


Figura 59 - Eficiência de remoção de ST e STV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

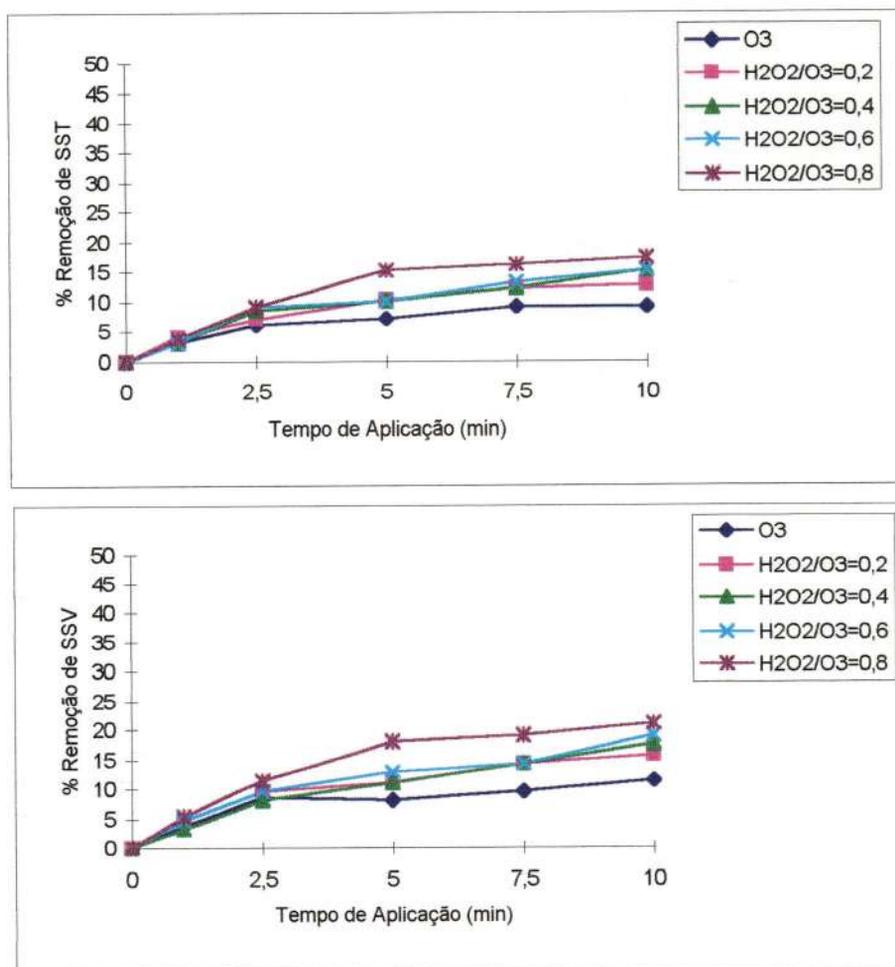


Figura 60 - Eficiência de remoção de SST e SSV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

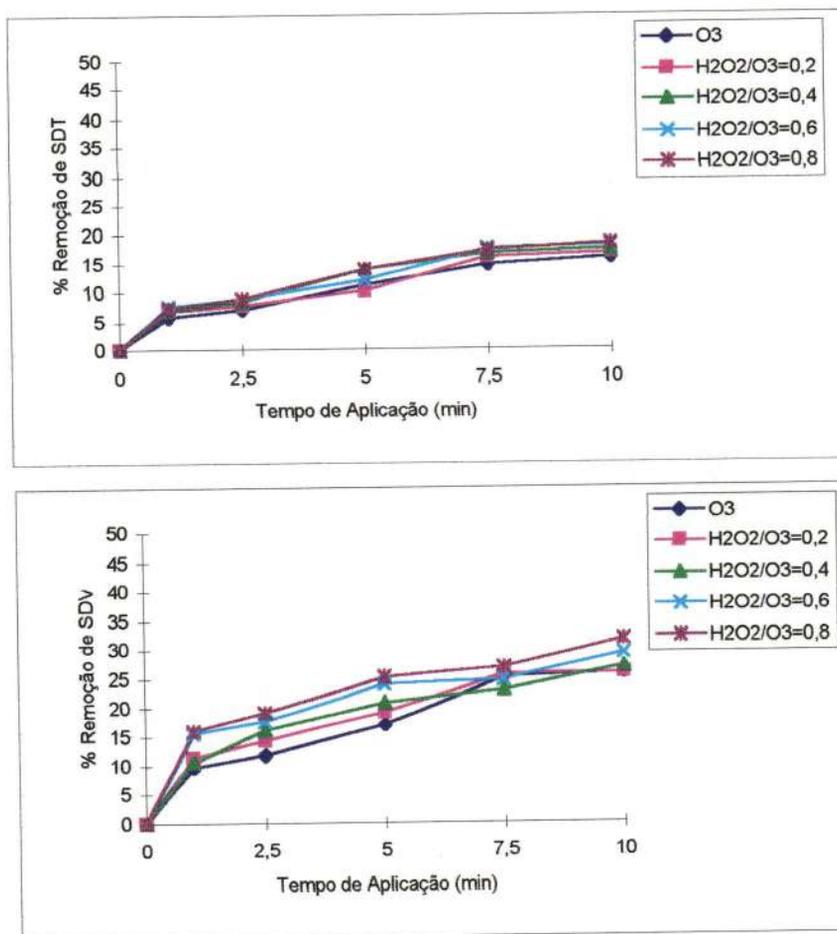


Figura 61 - Eficiência de remoção de SDT e SDV em função dos tempos de aplicação de ozônio, obtida nos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

SÓLIDOS TOTAIS, SUSPENSOS E DISSOLVIDOS

Ao analisar as Figuras 59 a 61, observa-se que no ensaio de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 , com aumento do tempo de aplicação de ozônio e portanto aumento nas dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio, a remoção de ST, STV; SST, SSV e SDT, SDV aumentou significativamente até o tempo de aplicação de 5 minutos. Com tempos de aplicação mais longos a remoção aumentou, sendo máxima no tempo de aplicação de 10 minutos. Entretanto, após o tempo de aplicação de 5 minutos o aumento nas eficiências de remoção não foi significativo.

As Tabelas 57 a 59 ilustram as remoções de ST, STV; SST, SSV e SDT, SDV para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 nos tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos

Tabela 57 - Máxima remoção de ST e STV após oxidação com tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos.

Tempo de aplicação de O_3 (min)	O_3	H_2O_2/O_3				Remoção (%)
		0,2	0,4	0,6	0,8	
5	10,8	10,2	13,7	11,9	14	ST
10	15,1	16,5	17,2	17,9	18,2	
5	16,1	18,5	20	23	24,6	STV
10	24,6	25	26,1	28,5	30,7	

Tabela 58 - Máxima remoção de SST e SSV após oxidação com tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos.

Tempo de aplicação de O_3 (min)	O_3	H_2O_2/O_3				Remoção (%)
		0,2	0,4	0,6	0,8	
5	7	10,3	10,	10	15,1	SST
10	9	12,7	15,1	15,1	17,3	
5	8,1	11,1	10,9	12,8	18,1	SSV
10	11,4	15,7	17,6	19	20,9	

Tabela 59 - Máxima remoção de SDT e SDV após oxidação com tempos de aplicação de ozônio de 5 e 10 minutos.

Tempo de aplicação de O ₃ (min)	O ₃	H ₂ O ₂ /O ₃ 0,2	H ₂ O ₂ /O ₃ 0,4	H ₂ O ₂ /O ₃ 0,6	H ₂ O ₂ /O ₃ 0,8	Remoção (%)
	5	11,1	10,2	13,9	12	
10	15,9	16,7	17,3	18	18,3	
5	16,8	19,1	20,8	23,9	25,2	SDV
10	25,7	25,8	26,9	29,3	31,6	

Como as análises de sólidos nesta Etapa foram realizadas com a amostra homogeneizada e como o ensaio de oxidação é semelhante aos das Etapas 3 e 4, a teoria para explicar os resultados de sólidos é a mesma utilizada nas Etapas 3 e 4.

5.0 - CONCLUSÕES

5.1. -ETAPA 1- CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO EFLUENTE

- Com os resultados da caracterização quantitativa do efluente bruto enviado para a ETE, pode ser concluído que as variações na vazão diária e durante os dias da semana foram fortemente influenciadas pela operação das máquinas, incluindo as interrupções no funcionamento das mesmas por problemas operacionais e técnicos.

- Apesar de não ter sido realizada a determinação de sulfeto, é muito provável a sua presença no efluente flotado da indústria Têxtil CAFI, pois no processo de tingimento utiliza-se o composto químico hidrossulfito de sódio, o qual é liberado para o efluente após lavagem das fibras. Desta maneira, pode-concluir que a presença de sulfeto no efluente muito provavelmente interferiu nos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 bem como no ensaio com dosagens elevadas de O_3 , uma vez que o ozônio é consumido na oxidação do enxofre a sulfato.

- Os elevados valores de DQO, ST e SST tornam, provavelmente, inviável economicamente o emprego de O_3 e H_2O_2/O_3 no pré-tratamento do efluente, uma vez que dosagens elevadas destes oxidantes seriam necessárias para promover redução compatíveis destes parâmetros visando melhorar a eficiência do flotador.

5.1.2. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO

Os ensaios de flotação permitiram concluir que:

- Os efluentes com pH 12,0 e 8,0 apresentaram os melhores resultados, com máximas remoções de DQO e SST, com dosagem de coagulante igual a 100 mg/L e velocidade de flotação igual a 4,86 cm/min. Os resultados apresentados para o pH 8,0 superaram os apresentados para o pH 12,0.

5.2. - ETAPAS 3 e 4 - ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO / OZÔNIO DO EFLUENTE FLOTADO DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

5.2.1. OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO/OZÔNIO

- O efluente estudado apresentou elevada alcalinidade bicarbonato com concentrações variando de 945 a 2980 mg CaCO_3/L dependendo do valor de pH investigado (6,0; 7,0; 8,0 e 12,0), aumentando conforme aumentava o pH de oxidação. O pH 12,0 apresentou alcalinidade carbonato cujos valores foram igualmente elevados, com concentrações próximas de 2550 mg CaCO_3/L . Esta característica do efluente interferiu nos ensaios de oxidação, uma vez que os íons carbonatos e bicarbonatos agem como sequestradores do ozônio.

- O pH de oxidação não apresentou significativa influência na remoção de DQO, Cor Verdadeira, Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos, tanto nos ensaios de oxidação com O_3 quanto com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, em todas as relações $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ investigadas. O pH 12 apresentou resultados um pouco melhores quando comparado com os demais valores de pH.

- O processo avançado de oxidação apresentou eficiência ligeiramente superior na remoção de Cor Verdadeira em relação à DQO, com valores variando de 2 a 25% para DQO e de 4 a 30% para Cor Verdadeira, tanto nos ensaios de oxidação com O_3 quanto com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8, sendo que nos ensaios de oxidação com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ obteve-se os melhores resultados. A remoção foi crescente com relação ao tempo de aplicação de ozônio, e portanto aumento nas dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio, até o tempo de aplicação de 10 minutos. A partir deste tempo de aplicação não houve aumento significativo na eficiência de remoção de DQO e Cor Verdadeira. Isto porque provavelmente, a oxidação resultou em mudança na estrutura das substâncias orgânicas no efluente e formou substâncias mais simples, mas que ainda exerciam demanda de oxigênio, tornando as reações de oxidação mais lentas.

↙

- Os Sólidos Totais Fixos e Sólidos Dissolvidos Fixos constituíram grande parcela do conteúdo dos Sólidos Totais e dos Sólidos Dissolvidos Totais, interferindo nos resultados de remoção de Sólidos Totais e Dissolvidos tanto no ensaio de oxidação com O_3 quanto com H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8, mesmo quando o tempo de aplicação de ozônio foi igual a 20 minutos o que significou dosagens elevadas de ozônio e de peróxido de hidrogênio. Isto porque a fração Fixa dos Sólidos não foi removida por oxidação.

- As remoções de Sólidos Totais Voláteis e Sólidos Dissolvidos Voláteis foram superiores às apresentadas pelos Sólidos Suspensos Voláteis, indicando que a oxidação é mais eficiente sobre os compostos dissolvidos. Com eficiência de remoção variando de 13 a 45% para STV, de 14 a 77% para SDV e de 2 a 13% para SSV.

- Como os melhores resultados de remoção de DQO, Cor Verdadeira e de Sólidos foram obtidos nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 , provavelmente o mecanismo de reação indireta do ozônio, mediada pelos radicais hidroxil (OH), foi melhor que o mecanismo da reação direta, para o efluente estudado. Desta maneira a ação inibidora dos íons carbonato e bicarbonato apresentada pelo efluente foi reduzida pois o pH alcalino, juntamente com a aplicação de peróxido de hidrogênio foram capazes de produzir íons hidroxila superando a ação inibidora dos íons carbonatos e bicarbonatos, resultando na predominância do mecanismo da reação indireta sobre a reação direta

5.2.2. OXIDAÇÃO COM DOSAGENS ELEVADAS DE OZÔNIO

- Os resultados relativos à variação de absorbância das moléculas corantes demonstraram que a oxidação com dosagens elevadas de ozônio (51,6 mg/L e 93,5 mg/L) não resultou em variação significativa dos picos de absorção nos comprimentos de onda em relação ao pH de oxidação e dosagem aplicada de ozônio.

- As remoções de Cor Verdadeira e de DQO apresentaram resultados bastante semelhantes, na faixa de 9 a 24% para DQO e de 12 a 25% para Cor Verdadeira. Com dosagem aplicada de ozônio igual a 93,5 mg/L foi observado pequeno aumento na eficiência de remoção de DQO (24%) e Cor Verdadeira (25%) do efluente homogeneizado (agitado) e do sobrenadante (sedimentado) em relação ao ensaio de oxidação na Etapa 3, com dosagem aplicada de ozônio igual a 33,1 mg/L. Com eficiências na faixa de 11 a 14% para DQO e de 17 a 23% para Cor Verdadeira.

- Ao analisar as remoções de Sólidos Totais, Dissolvidos e Suspensos do efluente homogeneizado (agitado) e do sobrenadante (sedimentado), conclui-se que na oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 na fração volátil dos Sólidos Dissolvidos predominou a remoção por oxidação completa, enquanto que nos Sólidos Suspensos predominou a remoção por sedimentação com o lodo.

- Ao comparar os resultados de máxima remoção de Sólidos, DQO e Cor Verdadeira apresentados na Etapa 3 com o efluente homogeneizado (agitado) do ensaio com dosagens elevadas de ozônio, pode-se concluir que dosagens elevadas de ozônio não foram eficientes na oxidação do efluente.

5.3 - ETAPA 5 - ENSAIO DE BIODEGRADABILIDADE

A partir dos resultados obtidos no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI, oxidado com O_3 e com H_2O_2/O_3 , pôde-se concluir que:

- O afluente utilizado para o ensaio (efluente flotado da indústria Têxtil CAFI) apresentou relação DBO_5/DQO compatível com as propostas para o tratamento biológico, apesar da relação STV/ST e SDV/SDT indicar que grande parte da fração de Sólidos ser Fixa, principalmente os Sólidos Dissolvidos, os quais constituem grande parte dos Sólidos Totais.
- A adaptação dos microrganismos ao resíduo propiciou a elevada remoção da DQO no 1º dia de operação dos reatores, isto por suprir a fase "lag" de crescimento dos microrganismos.
- A oxidação com O_3 e com H_2O_2/O_3 não foi eficiente na melhora da biodegradabilidade do efluente, uma vez que as eficiências médias de remoção de todos os parâmetros analisados (DQO, DBO, Cor Verdadeira, Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos) foram semelhantes para todos os reatores.
- A predominância de filamentos semelhantes a *Thiothrix* em todos os reatores, é indício da presença de compostos reduzidos de enxofre nos afluentes. A predominância destes filamentos juntamente com os de *Nocardia*, indicam a complexa estrutura molecular dos compostos orgânicos introduzidos nos reatores.

5.4 - ETAPA 6 - ENSAIOS DE OXIDAÇÃO COM OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO /OZÔNIO DO EFLUENTE FINAL TRATADO PELA ETE DA INDÚSTRIA TÊXTIL CAFI

- O efluente da Etapa 6 foi proveniente do tratamento biológico aeróbio (Lodos ativados) realizado pela indústria Têxtil CAFI. Desta maneira observa-se que as concentrações iniciais de DQO, Cor Verdadeira, Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos e alcalinidade bicarbonato não foram elevadas. O sulfeto já foi oxidado no reator aeróbio à sulfato. Assim, dosagens aplicadas de ozônio e peróxido de hidrogênio iguais a 50% das aplicadas nas Etapas 3 e 4 foram suficientes na remoção dos parâmetros analisados, resultando em eficiências de remoção maiores que as observadas nas Etapas 3 e 4, com valores variando de 2 a 25% para DQO nas Etapas 3 e 4 e de 7 a 38% na Etapa 6, por exemplo.

- O mecanismo de reação indireta do ozônio, mediada pelos radicais hidroxil (OH) foi mais eficiente que as reações diretas, uma vez que nos ensaios com H_2O_2/O_3 , as remoções dos parâmetros analisados foram superiores aos observados no ensaio de oxidação com O_3 . Portanto os compostos orgânicos oxidados não foram reativos ao ozônio molecular.

- A máxima remoção observada de DQO, Cor Verdadeira, Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos foi na relação $H_2O_2/O_3 = 0,8$, com eficiência variando de 18 a 45% para Cor Verdadeira, por exemplo. Isto provavelmente ocorreu, pois como o pH do efluente situou entre 7,0 - 7,3, mesmo com dosagens elevadas de peróxido de hidrogênio não houve formação rápida de HO_2 e OH a partir da reação do ozônio com HO_2 , não propiciando desta maneira a reação destes radicais para a formação de O_2 e água, superior à velocidade de decomposição do ozônio.

- Tanto no ensaio de oxidação com O_3 quanto com H_2O_2/O_3 para todas as relações investigadas, o tempo de aplicação de ozônio de 5 minutos propiciou melhores resultados de remoção de DQO, Cor Verdadeira, Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos, uma vez que a partir deste tempo de aplicação observou-se diminuição

no consumo de ozônio, sendo grande parte do ozônio liberado sob a forma de "off-gas". O residual de ozônio foi insignificante. Isto provavelmente foi devido à reação mais lenta do ozônio com as substâncias presentes no efluente.

- A remoção de Cor Verdadeira superou ligeiramente a remoção de DQO tanto no ensaio de oxidação com O_3 quanto nos ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 para todas as relações investigadas, com valores variando de 10 a 45% para Cor Verdadeira e de 7 a 38% para DQO. A explicação é a mesma que a das Etapas 3 e 4.

- Os Sólidos Totais Fixos e Sólidos Dissolvidos Fixos constituíram grande parcela do conteúdo dos Sólidos Totais e dos Sólidos Dissolvidos Totais, interferindo nos resultados de remoção de Sólidos Totais e Dissolvidos tanto no ensaio de oxidação com O_3 quanto com H_2O_2/O_3 nas relações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8. Isto porque a fração Fixa dos Sólidos não foi removida por oxidação.

- As remoções de Sólidos Totais Voláteis e Sólidos Dissolvidos Voláteis foram superiores às apresentadas pelos Sólidos Suspensos Voláteis, indicando que a oxidação é mais eficiente sobre os compostos dissolvidos. A eficiência de remoção para STV variou de 9 a 30%, a de SDV variou de 9,7 a 31%, enquanto a de SSV variou de 3 a 20%

Ao comparar os resultados das etapas 3, 4 e 6 pode-se concluir que:

- Tanto nas etapas 3 e 4 quanto na etapa 6 foi possível verificar comportamento semelhante quando foi comparado o ensaio de oxidação com O_3 com os ensaios de oxidação com H_2O_2/O_3 e entre as relações H_2O_2/O_3 investigadas. Em ambas as etapas, os ensaios com H_2O_2/O_3 apresentaram melhores resultados que os apresentados na oxidação com O_3 , indicando desta maneira que o mecanismo de reação indireta do ozônio foi melhor que o mecanismo da reação direta.
- No processo de avançado de oxidação, tanto nas Etapas 3 e 4 quanto na Etapa 6, a remoção de Cor Verdadeira foi ligeiramente superior à DQO. Desta maneira, o processo de oxidação provavelmente não mineralizou as complexas moléculas corantes, mas oxidou parcela delas em pequenas moléculas, que não foram degradadas eficientemente pela ozonização. Deste modo, ocorreu melhor remoção de Cor mas houve formação de moléculas orgânicas menores que continuaram a exercer demanda de oxigênio, tornando a reação do ozônio mais lenta.
- A remoção de Sólidos Voláteis na oxidação com O_3 e com H_2O_2/O_3 pode ter ocorrido por oxidação completa como também por conversão dos Sólidos Suspensos em Dissolvidos, ou vice e versa, e posterior oxidação.
- O processo avançado de oxidação foi muito mais eficiente na oxidação do efluente final tratado pela ETE (Etapa 6) do que na oxidação do efluente flotado (Etapas 3 e 4), pois na Etapa 6, com a metade das dosagens aplicadas de ozônio e de peróxido de hidrogênio, obteve-se remoções superiores em relação às Etapas 3 e 4.

6.0 - RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado, recomenda-se:

- A realização de ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 anteriormente ao tratamento por flotação, com o objetivo de verificar a influência de processos avançados de oxidação na redução da geração de lodo.
- A determinação da concentração de sulfeto no efluente a ser oxidado para melhor discutir a influência deste parâmetro no consumo de ozônio.
- A realização de estudos de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 com o efluente estudado e com outros efluentes de indústrias têxteis, em que seriam investigados, a cinética de reação de degradação de diferentes corantes, observando-se os fenômenos que regem a descoloração, bem como verificar o tipo de reação (direta ou indireta) do ozônio com os diferentes corantes e produtos auxiliares utilizados no tingimento de tecidos.
- A realização de ensaios de biodegradabilidade não somente aeróbio como também anaeróbio, com efluentes que sejam passíveis ao tratamento anaeróbio, empregando-se bactérias mesofílicas e termofílicas, uma vez que a temperatura de efluentes têxteis são geralmente elevadas.
- A realização de ensaios de biodegradabilidade utilizando-se somente fungos, uma vez os efluentes têxteis apresentam características favoráveis à degradação por estes microrganismos.
- A realização de ensaios de toxicidade do efluente final, o qual será lançado no corpo de água receptor.

- A realização de ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 com corantes que se conhece a fórmula química para a determinação cromatográfica dos subprodutos formados da oxidação, juntamente com bioensaios para verificar a toxicidade no tratamento biológico e nos organismos aquáticos do corpo de água receptor.
- A realização de testes de reuso interno do efluente final (saída do biológico) já oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3 no processo de tingimento, como água de lavagem, água para preparação do corante, etc.
- Verificar a influência do equipamento de contato do gás ozônio com o efluente líquido, por exemplo, por meio de: a) tanque com impulsor tipo turbina com seis pás planas, com e sem chicanas; b) coluna de pratos perfurados; c) coluna de recheio para efluentes com pouca partícula em suspensão; d) calha Parshall, misturador estático e outros.

ANEXO A

Resultados da Etapa 1 - Caracterização da indústria Têxtil
CAFI e dos Ensaio de flotação do efluente bruto

Tabela A1 - Resultados referentes à caracterização quantitativa e qualitativa do efluente bruto da indústria Têxtil CAFI

horário de amostragem	data de amostragem						parâmetro
	26/01/98	28/01/98	03/02/98	05/02/98	09/02/98	13/02/98	
09:00	0,25	0,3	0,57	0,8	0,57	0,65	Vazão (L/s)
10:00	0,2	0,26	0,55	0,78	0,68	0,69	
11:00	0,3	0,28	0,56	0,8	0,7	0,67	
12:00	0,2	0,3	0,567	0,778	0,78	0,66	
14:00	0,28	0,25	0,57	0,8	0,69	0,67	
15:00	0,26	0,3	0,555	0,7	0,73	0,5	
16:00	0,25	0,26	0,54	0,8	0,78	0,5	
17:00	0,28	0,28	0,5	0,78	0,8	0,51	
09:00	11,7	11,6	11,5	11,8	11,8	12,5	pH
10:00	11,8	11,7	11,6	11,7	11,2	12,3	
11:00	11,6	12	11,8	11,9	11,2	12,6	
12:00	12	11,6	11,9	11,6	12	12,5	
14:00	11,9	11,4	12	11,65	12,3	11,9	
15:00	12,3	11,5	12,3	11,6	12,6	12,5	
16:00	12,6	11,5	12,2	12	12,3	11,8	
17:00	12,2	11,5	12,2	12,2	12,3	10,65	
09:00	7540	9030	7940	8900	10700	7140	DQO (mg/L)
10:00	7600	8980	7980	9000	10900	7000	
11:00	7680	9000	7800	8870	10500	7200	
12:00	7580	9100	7900	8880	10680	6980	
14:00	13230	9150	7700	7470	12000	6280	
15:00	13600	9780	8100	7900	12680	6680	
16:00	15000	10000	8670	7780	12600	6300	
17:00	16270	11620	10010	8400	14000	6600	
09:00	23469	23776	18547	24525	26569	26075	ST (mg/L)
10:00	28980	24000	19000	24600	26000	26100	
11:00	28800	23890	18780	25000	26780	23000	
12:00	30000	24600	19800	24680	25680	23200	
14:00	43869	27054	19552	55264	20374	24551	
15:00	46000	27560	18600	56000	20980	24680	
16:00	54000	28000	19000	48000	26000	24900	
17:00	52930	28982	25067	30658	26348	25420	
09:00	891	560	1890		7720	1970	SST (mg/L)
10:00	980	580	2000		7790	2010	
11:00	890	720	1898		7800	1868	
12:00	960	768	1780		7687	1834	
14:00	1332	733,3	1410		6840	2000	
15:00	1400	800	1380		5880	2340	
16:00	1600	866,8	1460		5780	1980	
17:00	2198	803,3	1910		5610	1960	
09:00	549	316,7	1330		2060	1460	SSV (mg/L)
10:00	680	430	1400		2680	1890	
11:00	766,67	467	1280		2928,7	2200	
12:00	660,8	512,3	1500		2640	2108,67	
14:00	748	473,3	730		1180	1090	
15:00	800	480	1200		1500	1200	
16:00	860,67	530	1340		1680	1380	
17:00	1080	536,7	1190		810	1270	

Tabela A2 - Eficiência de remoção DQO obtida nos ensaios de coagulação-floculação-flotação em equipamento em escala de laboratório (flotatest) em função da variação da dosagem de coagulante (sulfato ferroso) e do pH de coagulação

Dosagem de Sulfato Ferroso (mg/l)	pH do efluente	DQO do efluente (mg/l)	DQO (mg/l)			% Remoção de DQO		
			Velocidade de flotação (V1) - 20,83cm/min	Velocidade de flotação (V2) - 10,42cm/min	Velocidade de flotação (V3) - 4,86cm/min	Velocidade de flotação (V1) - 20,83cm/min	Velocidade de flotação (V2) - 10,42cm/min	Velocidade de flotação (V3) - 4,86cm/min
0	11,8	6320	4790	4090	3900	24,21	35,28	38,29
10	11,96	6320	5190	5000	4800	17,88	20,88	24,05
30	11,98	6320	5640	5600	4610	10,76	11,39	27,06
50	12,02	6320	5400	5400	5200	14,56	14,56	17,72
100	12	6320	4230	3700	3270	33,07	41,46	48,26
200	11,8	6320	4490	4310	4220	28,96	31,80	33,23
0	8,03	6320	4360	3980	3190	31,01	37,03	49,53
10	7,86	6320	3410	3250	3000	46,04	48,58	52,53
30	7,9	6320	3890	3720	3600	38,45	41,14	43,04
50	8	6320	4000	4020	3810	36,71	36,39	39,72
100	8,1	6320	2790	2820	2480	55,85	55,38	60,76
200	8	6320	5100	4670	4350	19,30	26,11	31,17
0	7,06	6400	6030	5620	5300	5,78	12,19	17,19
10	7,1	6400	4510	5290	5300	29,53	17,34	17,19
30	7	6400	5370	5410	4800	16,09	15,47	25,00
50	6,98	6400	5050	5020	4920	21,09	21,56	23,13
100	7	6400	5400	5370	5180	15,63	16,09	19,06
200	7	6400	4010	4430	4320	37,34	30,78	32,50
0	6,07	6400	5290	4970	5020	17,34	22,34	21,56
10	6,02	6400	5120	5030	5410	20,00	21,41	15,47
30	6	6400	5040	5030	5230	21,25	21,41	18,28
50	6	6400	4470	4490	4720	30,16	29,84	26,25
100	6	6400	5450	5170	5050	14,84	19,22	21,09
200	6	6400	4640	4580	4530	27,50	28,44	29,22

Tabela A3 - Eficiência de remoção de SST obtida nos ensaios de coagulação-floculação-flotação em equipamento em escala de laboratório (flotatestes) em função da variação da dosagem de coagulante (sulfato ferroso) e do pH de coagulação

Dosagem de Sulfato Ferroso (mg/l)	pH do efluente	SST do efluente (mg/l)	SST (mg/l)			% Remoção de SST		
			Velocidade de flotação (V1) - 20,83cm/m	Velocidade de flotação (V2) - 10,42cm/m	Velocidade de flotação (V3) - 4,86cm/m	Velocidade de flotação (V1) - 20,83cm/m	Velocidade de flotação (V2) - 10,42cm/m	Velocidade de flotação (V3) - 4,86cm/m
0	11,8	1260	1140	1200	1240	9,52	4,76	1,59
10	11,96	1260	1200	1140	1000	4,76	9,52	20,63
30	11,98	1260	1000	1040	1020	20,63	17,46	19,04
50	12,02	1260	1020	1000	640	19,05	20,63	49,21
100	12	1260	840	480	340	33,33	61,90	73,02
200	11,8	1260	720	580	340	42,86	53,97	73,02
0	8,03	1260	560	620	700	55,56	50,79	44,44
10	7,86	1260	420	460	480	66,67	63,49	61,90
30	7,9	1260	500	480	400	60,32	61,90	68,25
50	8	1260	700	580	500	44,44	53,97	60,32
100	8,1	1260	460	460	430	63,49	63,49	65,87
200	8	1260	970	960	780	23,02	23,81	38,10
0	7,06	730	680	600	600	6,85	17,81	17,81
10	7,1	730	560	630	630	23,29	13,70	13,70
30	7	730	630	640	400	13,70	12,33	45,21
50	6,98	730	480	400	470	34,25	45,21	35,62
100	7	730	380	490	530	47,95	32,88	27,40
200	7	730	230	280	290	68,49	61,64	60,27
0	6,07	730	600	580	520	17,81	20,55	28,77
10	6,02	730	600	550	500	17,81	24,66	31,51
30	6	730	540	420	510	26,03	42,47	30,14
50	6	730	350	340	330	52,05	53,42	54,79
100	6	730	490	420	520	32,88	42,47	28,77
200	6	730	560	530	520	23,29	27,40	28,76

ANEXO B

Resultados das Etapas 3 e 4 - Ensaio de oxidação com O_3 e
 H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tabela B1 - Produção total do gerador de ozônio para uma única câmara de contato e das dosagens aplicadas de ozônio, em cada câmara de contato, referentes aos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação (minutos)	Produção vol consumido $Na_2S_2O_3$	"off-gas" vol consumido $Na_2S_2O_3$	Produção (g/h)	"off-gas" (g/h)	Produção Total (g/h)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)	Dosagem aplicada $O_3/4$
2	2,8	0	0,27	0	0,27	8,90	2,23
5	8,8	0	0,34	0	0,34	27,98	7,00
10	20,3	0	0,39	0	0,39	64,55	16,14
15	28,5	0,9	0,36	0,01	0,37	93,49	23,37
20	40,7	1	0,39	0,01	0,40	132,61	33,15

Tabela B2 - Produção total do gerador de ozônio e das dosagens aplicadas de ozônio, em uma única câmara de contato, referentes aos tempos de aplicação de ozônio iguais a 8 e 15 minutos para os ensaios de oxidação com O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação (minutos)	Produção vol consumido $Na_2S_2O_3$	"off-gas" vol consumido $Na_2S_2O_3$	Produção (g/h)	"off-gas" (g/h)	Produção Total (g/h)	Dosagem aplicada O_3 (mg/l)
8	16,2	0	0,39	0	0,39	51,56
15	28,5	0,9	0,36	0,01	0,37	93,49

Tabela B3 - Eficiência de remoção de DQO referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

	Tempo de aplicação (min)	DQO (mg/L)						% Remoção					
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
O_3	0	4500	4500	4500	4500	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	4400	4300	4280	4250	2,22	4,44	4,89	5,56	4,44	4,89	5,56	5,56
	5	4250	4200	4180	4100	5,56	6,67	7,11	8,89	6,67	7,11	8,89	8,89
	10	4160	4100	4090	3960	7,56	8,89	9,11	12,00	8,89	9,11	12,00	12,00
	15	4060	4030	4010	3912	9,78	10,44	10,89	13,07	10,44	10,89	13,07	13,07
	20	4052	4000	3980	3860	9,96	11,11	11,56	14,22	11,11	11,56	14,22	14,22
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	4000	4000	4000	4000	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	3900	3900	3800	3800	2,5	2,5	5	5	2,5	5	5	5
	5	3710	3730	3740	3700	7,25	6,75	6,5	7,5	6,75	6,5	7,5	7,5
	10	3700	3700	3680	3600	7,5	7,5	8	10	7,5	8	10	10
	15	3680	3670	3660	3540	8	8,25	8,5	11,5	8,25	8,5	11,5	11,5
	20	3630	3600	3560	3450	9,25	10	11	13,75	10	11	13,75	13,75

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,4	0	3960	3960	3960	3960	0	0	0	0
	2	3750	3650	3600	3630	5,30	7,83	9,09	8,33
	5	3580	3450	3390	3400	9,60	12,88	14,39	14,14
	10	3360	3220	3300	3040	15,15	18,69	16,67	23,23
	15	3270	3200	3150	3000	17,42	19,19	20,45	24,24
20	3200	3150	3100	2960	19,19	20,45	21,72	25,25	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	6000	6000	6000	6000	0	0	0	0
	2	5750	5730	5700	5600	4,17	4,50	5,00	6,67
	5	5440	5500	5380	5340	9,33	8,33	10,33	11,00
	10	5320	5300	5280	5220	11,33	11,67	12,00	13,00
	15	5260	5250	5200	5080	12,33	12,50	13,33	15,33
20	5120	5180	5150	5040	14,67	13,67	14,17	16,00	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	6000	6000	6000	6000	0	0	0	0
	2	5760	5640	5580	5520	4,00	6,00	7,00	8,00
	5	5660	5560	5360	5460	5,67	7,33	10,67	9,00
	10	5500	5400	5320	5200	8,33	10,00	11,33	13,33
	15	5400	5300	5300	5040	10,00	11,67	11,67	16,00
20	5200	5200	5100	5000	13,33	13,33	15,00	16,67	

Tabela B4 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação (min)	Cor Verdadeira (Uc)						% Remoção					
	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
O_3	0	1400	1400	1400	650	0	0	0	0	0	0	0
	2	1360	1342	1332	608	2,86	4,14	4,86	4,86	4,14	4,86	6,46
	5	1320	1300	1284	586	5,71	7,14	8,29	8,29	7,14	8,29	9,85
	10	1220	1182	1176	536	12,86	15,57	16,00	16,00	15,57	16,00	17,54
	15	1200	1176	1160	522	14,29	17,14	18,00	18,00	17,14	18,00	19,69
	20	1180	1156	1148	500	15,71	17,43	18,00	18,00	17,43	18,00	23,08

Tempo de aplicação (min)	Cor Verdadeira (Uc)						% Remoção					
	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	1600	1600	1600	1200	0	0	0	0	0	0	0
	2	1560	1540	1540	1140	2,50	3,75	5,00	3,75	3,75	5,00	5,00
	5	1500	1480	1460	1090	6,25	7,50	8,75	7,50	7,50	8,75	9,17
	10	1400	1380	1340	1000	12,50	13,75	16,25	12,50	13,75	16,25	16,67
	15	1350	1340	1300	910	15,63	16,25	18,75	15,63	16,25	18,75	24,17
	20	1280	1280	1250	900	20,00	20,00	21,88	20,00	20,00	21,88	25,00

Tempo de aplicação (min)	Cor Verdadeira (Uc)						% Remoção					
	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
$H_2O_2/O_3-0,4$	0	1600	1600	1600	1200	0	0	0	0	0	0	0
	2	1550	1540	1530	1100	3,13	3,75	4,38	3,13	3,75	4,38	8,33
	5	1420	1410	1400	1000	11,25	11,88	12,50	11,25	11,88	12,50	16,67
	10	1245	1240	1200	865	22,19	22,50	25,00	22,19	22,50	25,00	27,92
	15	1200	1180	1165	850	25,00	26,25	27,19	25,00	26,25	27,19	29,17
	20	1110	1100	1050	830	30,63	31,25	34,38	30,63	31,25	34,38	30,83

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	2500	2500	2500	2125	0	0	0	0
	2	2400	2400	2365	2000	4,00	4,00	5,40	5,88
	5	2320	2325	2300	1950	7,20	7,00	8,00	8,24
	10	2250	2240	2200	1800	10,00	10,40	12,00	15,29
	15	2220	2210	2160	1750	11,20	11,60	13,60	17,65
20	2140	2135	2100	1690	14,40	14,60	16,00	20,47	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	2500	2500	2500	2125	0	0	0	0
	2	2360	2355	2340	1960	5,60	5,80	6,40	7,76
	5	2300	2290	2200	1930	8,00	8,40	12,00	9,18
	10	2200	2140	2100	1760	12,00	14,40	16,00	17,18
	15	2140	2110	2030	1720	14,40	15,60	18,80	19,06
20	2100	2070	2000	1650	16,00	17,20	20,00	22,35	

Tabela B5 - Eficiência de remoção de ST referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Totais (mg/L)						% Remoção					
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12				
O_3	0	14354	14354	14354	17094	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	13470	13440	13380	15222	6,16	6,37	6,79	10,95	6,37	6,79	10,95	10,95
	5	13414	13376	13320	15176	6,55	6,81	7,20	11,22	6,81	7,20	11,22	11,22
	10	13358	13308	13276	15056	6,94	7,29	7,51	11,92	7,29	7,51	11,92	11,92
	15	13298	13248	12832	14718	7,35	7,71	10,60	13,90	7,71	10,60	13,90	13,90
	20	13214	13130	12650	14638	7,94	8,53	11,87	14,37	8,53	11,87	14,37	14,37
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	9588	9588	9588	11058	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	9300	9164	9110	10500	3,00	4,42	4,99	5,05	4,42	4,99	5,05	5,05
	5	9052	8962	9080	10462	5,59	6,53	5,30	5,39	6,53	5,30	5,39	5,39
	10	8940	8884	8880	10200	6,76	7,34	7,38	7,76	7,34	7,38	7,76	7,76
	15	8900	8668	8624	10050	7,18	9,60	10,05	9,12	9,60	10,05	9,12	9,12
	20	8638	8584	8600	9800	9,91	10,47	10,30	11,38	10,47	10,30	11,38	11,38
$H_2O_2/O_3-0,4$	0	9588	9588	9588	11058	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	9260	9150	9100	10380	3,42	4,57	5,09	6,13	4,57	5,09	6,13	6,13
	5	9178	9010	9040	10220	4,28	6,03	5,72	7,58	6,03	5,72	7,58	7,58
	10	8922	8780	8760	10090	6,95	8,43	8,64	8,75	8,43	8,64	8,75	8,75
	15	8870	8630	8700	9960	7,49	9,99	9,26	9,93	9,99	9,26	9,93	9,93
	20	8600	8600	8560	9784	10,30	10,30	10,72	11,52	10,30	10,72	11,52	11,52

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	16628	16628	16628	16728	0	0	0	0
	2	16220	16100	16114	15924	2,45	3,18	3,09	4,81
	5	16100	16000	15928	15700	3,18	3,78	4,21	6,15
	10	15900	15808	15518	15480	4,38	4,93	6,68	7,46
	15	15780	15780	15144	15200	5,10	5,10	8,92	9,13
20	15600	15600	15024	15010	6,18	6,18	9,65	10,27	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	16628	16628	16628	16728	0,00	0	0	0
	2	16198	16130	16100	15824	2,59	2,99	3,18	5,40
	5	16094	16048	16000	15580	3,21	3,49	3,78	6,86
	10	16000	15966	15430	15380	3,78	3,98	7,20	8,06
	15	15942	15656	15100	15050	4,13	5,85	9,19	10,03
20	15594	15570	14900	14874	6,22	6,36	10,39	11,08	

Tabela B6 - Eficiência de remoção de STV referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Totais Voláteis (mg/L)						% Remoção					
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
O_3	0	2952	2952	2952	3280	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	2568	2540	2520	2634	13,01	13,96	14,63	19,70	13,01	13,96	14,63	19,70
	5	2556	2520	2500	2614	13,41	14,63	15,31	20,30	13,41	14,63	15,31	20,30
	10	2510	2498	2480	2524	14,97	15,38	15,99	23,05	14,97	15,38	15,99	23,05
	15	2494	2468	2386	2448	15,51	16,40	19,17	25,37	15,51	16,40	19,17	25,37
	20	2458	2420	2366	2468	16,73	18,02	19,85	24,76	16,73	18,02	19,85	24,76
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	2066	2066	2066	2400	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	1804	1902	1816	2106	12,68	7,94	12,10	12,25	12,68	7,94	12,10	12,25
	5	1732	1746	1790	2088	16,17	15,49	13,36	13,00	16,17	15,49	13,36	13,00
	10	1608	1870	1718	1862	22,17	9,49	16,84	22,42	22,17	9,49	16,84	22,42
	15	1600	1698	1680	1722	22,56	17,81	18,68	28,25	22,56	17,81	18,68	28,25
	20	1566	1624	1662	1532	24,20	21,39	19,55	36,17	24,20	21,39	19,55	36,17
$H_2O_2/O_3-0,4$	0	2066	2066	2066	2400	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	1816	1660	1618	1682	12,10	19,65	21,68	29,92	12,10	19,65	21,68	29,92
	5	1754	1548	1562	1668	15,10	25,07	24,39	30,50	15,10	25,07	24,39	30,50
	10	1524	1490	1408	1570	26,23	27,88	31,85	34,58	26,23	27,88	31,85	34,58
	15	1490	1502	1390	1540	27,88	27,30	32,72	35,83	27,88	27,30	32,72	35,83
	20	1332	1474	1344	1410	35,53	28,65	34,95	41,25	35,53	28,65	34,95	41,25

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	1972	1972	2572	2890	0	0	0	0
	2	1614	1512	2320	2434	18,15	23,33	9,80	15,78
	5	1588	1470	2300	2310	19,47	25,46	10,58	20,07
	10	1646	1634	2268	2164	16,53	17,14	11,82	25,12
	15	1610	1702	2106	2012	18,36	13,69	18,12	30,38
20	1686	1652	2002	1822	14,50	16,23	22,16	36,96	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	2372	2372	2372	1702	0	0	0	0
	2	2232	2188	2084	1200	5,90	7,76	12,14	29,49
	5	2164	2016	2030	1130	8,77	15,01	14,42	33,61
	10	1992	2006	1556	934	16,02	15,43	34,40	45,12
	15	2036	1958	1548	1042	14,17	17,45	34,74	38,78
20	1976	1950	1474	1000	16,69	17,79	37,86	41,25	

Tabela B7 - Eficiência de remoção de STF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e $H_2O_2/O_3-0,2$ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Totais Fixos (mg/L)						% Remoção					
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
O_3	0	11402	11402	11402	13814	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	10902	10900	10860	12588	4,39	4,40	4,75	8,88	4,40	4,75	8,88	8,88
	5	10858	10856	10820	12562	4,77	4,79	5,10	9,06	4,79	5,10	9,06	9,06
	10	10848	10810	10796	12532	4,86	5,19	5,31	9,28	4,86	5,19	5,31	9,28
	15	10804	10780	10446	12270	5,24	5,46	8,38	11,18	5,24	5,46	8,38	11,18
	20	10756	10710	10284	12170	5,67	6,07	9,81	11,90	5,67	6,07	9,81	11,90
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	7522	7522	7522	8658	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	7496	7262	7294	8394	0,35	3,46	3,03	3,05	0,35	3,03	3,05	3,05
	5	7320	7216	7290	8374	2,69	4,07	3,08	3,28	2,69	4,07	3,08	3,28
	10	7332	7014	7162	8338	2,53	6,75	4,79	3,70	2,53	6,75	4,79	3,70
	15	7300	6970	6944	8328	2,95	7,34	7,68	3,81	2,95	7,34	7,68	3,81
	20	7072	6960	6938	8268	5,98	7,47	7,76	4,50	5,98	7,47	7,76	4,50

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,4	0	7522	7522	7522	8658	0	0	0	0
	2	7444	7490	7482	8698	1,04	0,43	0,53	-0,46
	5	7424	7462	7478	8552	1,30	0,80	0,58	1,22
	10	7398	7290	7352	8520	1,65	3,08	2,26	1,59
	15	7380	7128	7310	8420	1,89	5,24	2,82	2,75
20	7268	7126	7216	8374	3,38	5,26	4,07	3,28	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	14656	14656	14056	13838	0	0	0	0
	2	14606	14588	13794	13490	0,34	0,46	1,86	2,51
	5	14512	14530	13628	13390	0,98	0,86	3,04	3,24
	10	14254	14174	13250	13316	2,74	3,29	5,73	3,77
	15	14170	14078	13038	13188	3,32	3,94	7,24	4,70
20	13914	13948	13022	13188	5,06	4,83	7,36	4,70	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	14256	14256	14256	15026	0	0	0	0
	2	13966	13942	14016	14624	2,03	2,20	1,68	2,68
	5	13930	14032	13970	14450	2,29	1,57	2,01	3,83
	10	14008	13960	13874	14446	1,74	2,08	2,68	3,86
	15	13906	13698	13552	14008	2,46	3,91	4,94	6,77
20	13618	13620	13426	13874	4,48	4,46	5,82	7,67	

Tabela B8 - Eficiência de remoção de SST referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)						% Remoção				
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12			
O_3	0	363,67	363,67	363,67	860	0	0	0	0	0	0	0
	2	360	360	356	838	1,01	1,01	2,11	2,56	2,11	2,11	2,56
	5	356	352	350	830,67	2,11	3,21	3,76	3,41	3,21	3,76	3,41
	10	348	344	340	802	4,31	5,41	6,51	6,74	4,31	6,51	6,74
	15	342	340	334	792	5,96	6,51	8,16	7,91	5,96	8,16	7,91
	20	337	336	332	780	7,33	7,61	8,71	9,30	7,33	8,71	9,30

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)						% Remoção				
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12			
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	480	480	490	610	0	0	0	0	0	0	0
	2	472	472	482	602	1,67	1,67	1,63	1,31	1,67	1,63	1,31
	5	470	466	480	596	2,08	2,92	2,04	2,30	2,08	2,04	2,30
	10	468	461	478	584	2,50	3,96	2,45	4,26	2,50	2,45	4,26
	15	464	456,7	472	579	3,33	4,86	3,67	5,08	3,33	3,67	5,08
	20	448	450,7	468	573	6,67	6,11	4,49	6,07	6,67	4,49	6,07

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)						% Remoção				
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12			
$H_2O_2/O_3-0,4$	0	480	480	480	620	0	0	0	0	0	0	0
	2	468	466	466	591	2,50	2,92	2,92	4,68	2,50	2,92	4,68
	5	462	462	458,33	583	3,75	3,75	4,51	5,97	3,75	4,51	5,97
	10	458,33	456	456	576	4,51	5,00	5,00	7,10	4,51	5,00	7,10
	15	452,67	442	452	560	5,69	7,92	5,83	9,68	5,69	5,83	9,68
	20	446,56	434	442	556	6,97	9,58	7,92	10,32	6,97	7,92	10,32

	Tempo de aplicação(min)	$H_2O_2/O_3-0,6$									
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
	0	1160	1160	1160	1220	0	0	0	0		
	2	1136	1126	1130	1180	2,07	2,93	2,59	3,28		
	5	1128	1122	1124	1162	2,76	3,28	3,10	4,75		
	10	1118	1100	1123	1146,7	3,62	5,17	3,19	6,01		
	15	1108	1090	1116	1142	4,48	6,03	3,79	6,39		
	20	1110	1062	1099	1136	4,31	8,45	5,26	6,89		

	Tempo de aplicação(min)	$H_2O_2/O_3-0,8$									
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
	0	1160	1160	1160	1220	0	0	0	0		
	2	1130	1120	1126	1160	2,59	3,45	2,93	4,92		
	5	1126	1108	1118	1148	2,93	4,48	3,62	5,90		
	10	1110	1062	1106	1126	4,31	8,45	4,66	7,70		
	15	1092	1042	1080	1116	5,86	10,17	6,90	8,52		
	20	1078	1030	1067	1098	7,07	11,21	8,02	10,00		

Tabela B9 - Eficiência de remoção de SSV referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)						% Remoção			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
O_3	0	218	218	218	493	0	0	0	0		
	2	215	215	212	476	1,38	1,38	2,75	3,45		
	5	212	208	206	472,33	2,75	4,59	5,50	4,19		
	10	206	204	202	458	5,50	6,42	7,34	7,10		
	15	200	202	197	452	8,26	7,34	9,63	8,32		
	20	198	198	194	446	9,17	9,17	11,01	9,53		

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)						% Remoção			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	280	280	270	360	0	0	0	0		
	2	276	275,67	266	354	1,43	1,55	1,48	1,67		
	5	272	272	262,67	346,78	2,86	2,86	2,71	3,67		
	10	270,67	268,56	259,48	340	3,33	4,09	3,90	5,56		
	15	268,33	262	256	336	4,17	6,43	5,19	6,67		
	20	260	258,67	252	332,5	7,14	7,62	6,67	7,64		

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)						% Remoção			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
$H_2O_2/O_3-0,4$	0	280	280	280	386	0	0	0	0		
	2	272	270	267	360	2,86	3,57	4,64	6,74		
	5	268,67	264	263,67	356	4,05	5,71	5,83	7,77		
	10	262	258	258	348,67	6,43	7,86	7,86	9,67		
	15	258,67	256,7	256	346,67	7,62	8,32	8,57	10,19		
	20	256	254,33	252,6	338	8,57	9,17	9,79	12,44		

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	740	740	740	820	0	0	0	0
	2	720	718	720	782	2,70	2,97	2,70	4,63
	5	718	710	716,67	778	2,97	4,05	3,15	5,12
	10	710	688	712,22	768,67	4,05	7,03	3,75	6,26
	15	706	680	708	762	4,59	8,11	4,32	7,07
20	700	668	700	758	5,41	9,73	5,41	7,56	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	740	740	740	820	0	0	0	0
	2	718	716	716	772	2,97	3,24	3,24	5,85
	5	714,67	712	710	768	3,42	3,78	4,05	6,34
	10	704	668	692	732	4,86	9,73	6,49	10,73
	15	688	658	680	730	7,03	11,08	8,11	10,98
20	676	648	668	716	8,65	12,43	9,73	12,68	

Tabela B10 - Eficiência de remoção de SSF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)						% Remoção			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
O_3	0	145,67	145,67	145,67	367	0	0	0	0		
	2	145	145	144	362	0,46	0,46	1,15	1,36		
	5	144	144	144	358,34	1,14	1,14	1,15	2,36		
	10	142	140	138	344	2,52	3,89	5,27	6,27		
	15	142	138	137	340	2,52	5,26	5,95	7,36		
	20	139	138	138	334	4,58	5,26	5,27	8,99		

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)						% Remoção			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	200	200	220	250	0	0	0	0		
	2	196	196,33	216	248	2,00	1,83	1,82	0,80		
	5	198	194	217,33	249,22	1,00	3,00	1,21	0,31		
	10	197,33	192,44	218,52	244	1,33	3,78	0,67	2,40		
	15	195,67	194,67	216	243	2,16	2,67	1,82	2,80		
	20	188	191,997	216	240,5	6,00	4,00	1,82	3,80		

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)						% Remoção			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
$H_2O_2/O_3-0,4$	0	200	200	200	234	0	0	0	0		
	2	196	196	199	231	2,00	2,00	0,50	1,28		
	5	193,33	198	194,66	227	3,33	1,00	2,67	2,99		
	10	196,33	198	198	227,33	1,83	1,00	1,00	2,85		
	15	194	185,3	196	213,33	3,00	7,35	2,00	8,83		
	20	190,56	179,67	189,4	218	4,72	10,17	5,30	6,84		

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	420	420	420	400	0	0	0	0
	2	416	408	410	398	0,95	2,86	2,38	0,50
	5	410	412	407,33	384	2,38	1,90	3,02	4,00
	10	408	412	410,78	378,03	2,86	1,90	2,20	5,49
	15	402	410	408	380	4,29	2,38	2,86	5,00
20	410	394	399	378	2,38	6,19	5,00	5,50	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	420	420	420	400	0	0	0	0
	2	412	404	410	388	1,90	3,81	2,38	3,00
	5	411,33	396	408	380	2,06	5,71	2,86	5,00
	10	406	394	414	394	3,33	6,19	1,43	1,50
	15	404	384	400	386	3,81	8,57	4,76	3,50
20	402	382	399	382	4,29	9,05	5,00	4,50	

Tabela B11 - Eficiência de remoção de SDT referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)						% Remoção					
	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
O_3	0	13990,33	13990,33	13990,33	16234	0	0	0	0	0	0	0
	2	13110	13080	13024	14384	6,29	6,51	6,91	6,91	6,91	6,91	11,40
	5	13058	13024	12970	14345,33	6,66	6,91	7,29	7,29	7,29	7,29	11,63
	10	13010	12964	12936	14254	7,01	7,34	7,54	7,54	7,54	7,54	12,20
	15	12956	12908	12498	13926	7,39	7,74	10,67	10,67	10,67	10,67	14,22
	20	12877	12794	12318	13858	7,96	8,55	11,95	11,95	11,95	11,95	14,64

Tempo de aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)						% Remoção					
	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	9108	9108	9098	10448	0	0	0	0	0	0	0
	2	8828	8692	8628	9898	3,07	4,57	5,17	5,17	5,17	5,17	5,26
	5	8582	8496	8600	9866	5,78	6,72	5,47	5,47	5,47	5,47	5,57
	10	8472	8423	8402	9616	6,98	7,52	7,65	7,65	7,65	7,65	7,96
	15	8436	8211,33333	8152	9471	7,38	9,84	10,40	10,40	10,40	10,40	9,35
	20	8190	8133,33333	8132	9227	10,08	10,70	10,62	10,62	10,62	10,62	11,69

Tempo de aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)						% Remoção					
	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
$H_2O_2/O_3-0,4$	0	9108	9108	9108	10438	0	0	0	0	0	0	0
	2	8792	8684	8634	9789	3,47	4,66	5,20	5,20	5,20	5,20	6,22
	5	8716	8548	8581,67	9637	4,30	6,15	5,78	5,78	5,78	5,78	7,67
	10	8463,67	8324	8304	9514	7,07	8,61	8,83	8,83	8,83	8,83	8,85
	15	8417,33	8188	8248	9400	7,58	10,10	9,44	9,44	9,44	9,44	9,94
	20	8153,44	8166	8118	9228	10,48	10,34	10,87	10,87	10,87	10,87	11,59

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	15468	15468	15468	15508	0	0	0	0
	2	15084	14974	14984	14744	2,48	3,19	3,13	4,93
	5	14972	14878	14804	14538	3,21	3,81	4,29	6,25
	10	14782	14708	14395	14333,3	4,43	4,91	6,94	7,57
	15	14672	14690	14028	14058	5,15	5,03	9,31	9,35
20	14490	14538	13925	13874	6,32	6,01	9,98	10,54	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	15468	15468	15468	15508	0	0	0	0
	2	15068	15010	14974	14664	2,59	2,96	3,19	5,44
	5	14968	14940	14882	14432	3,23	3,41	3,79	6,94
	10	14890	14904	14324	14254	3,74	3,65	7,40	8,09
	15	14850	14614	14020	13934	4,00	5,52	9,36	10,15
20	14516	14540	13833	13776	6,15	6,00	10,57	11,17	

Tabela B12 - Eficiência de remoção de SDV referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/L)						% Remoção					
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
O_3	0	2734	2734	2734	2787	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	2353	2325	2308	2158	13,94	14,96	15,58	22,57				
	5	2344	2312	2294	2141,67	14,26	15,44	16,09	23,16				
	10	2304	2294	2278	2066	15,73	16,09	16,68	25,87				
	15	2294	2266	2189	1996	16,09	17,12	19,93	28,38				
	20	2260	2222	2172	2022	17,34	18,73	20,56	27,45				
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	1786	1786	1796	2040	0	0	0	0	0	0	0	
	2	1528	1626,33	1550	1752	14,45	8,94	13,70	14,12				
	5	1460	1474	1527,33	1741,22	18,25	17,47	14,96	14,65				
	10	1337,33	1601,44	1458,52	1522	25,12	10,33	18,79	25,39				
	15	1331,67	1436	1424	1386	25,44	19,60	20,71	32,06				
	20	1306	1365,33	1410	1199,5	26,87	23,55	21,49	41,20				
$H_2O_2/O_3-0,4$	0	1786	1786	1786	2014	0	0	0	0	0	0	0	
	2	1544	1390	1351	1322	13,55	22,17	24,36	34,36				
	5	1485,33	1284	1298,33	1312	16,83	28,11	27,31	34,86				
	10	1262	1232	1150	1221,33	29,34	31,02	35,61	39,36				
	15	1231,33	1245,3	1134	1193,33	31,06	30,27	36,51	40,75				
	20	1076	1219,67	1091,4	1072	39,75	31,71	38,89	46,77				

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	1232	1232	1832	2070	0	0	0	0
	2	894	794	1600	1652	27,44	35,55	12,66	20,19
	5	870	760	1583,33	1532	29,38	38,31	13,57	25,99
	10	936	946	1555,78	1395,33	24,03	23,21	15,08	32,59
	15	904	1022	1398	1250	26,62	17,05	23,69	39,61
	20	986	984	1302	1064	19,97	20,13	28,93	48,60

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	1632	1632	1632	882	0	0	0	0
	2	1514	1472	1368	428	7,23	9,80	16,18	51,47
	5	1449,33	1304	1320	362	11,19	20,10	19,12	58,96
	10	1288	1338	864	202	21,08	18,01	47,06	77,10
	15	1348	1300	868	312	17,40	20,34	46,81	64,63
	20	1300	1302	806	284	20,34	20,22	50,61	67,80

Tabela B13 - Eficiência de remoção de SDF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/L)						% Remoção			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
O_3	0	11256,33	11256,33	11256,33	13447	0	0	0	0	0	0
	2	10757	10755	10716	12226	4,44	4,45	4,80	9,08	4,80	9,08
	5	10714	10712	10676	12203,66	4,82	4,84	5,16	9,25	5,16	9,25
	10	10706	10670	10658	12188	4,89	5,21	5,32	9,36	5,32	9,36
	15	10662	10642	10309	11930	5,28	5,46	8,42	11,28	8,42	11,28
	20	10617	10572	10146	11836	5,68	6,08	9,86	11,98	9,86	11,98

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/L)						% Remoção			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
$H_2O_2/O_3-0,2$	0	7322	7322	7302	8408	0	0	0	0	0	0
	2	7300	7065,67	7078	8146	0,30	3,50	3,07	3,12	3,07	3,12
	5	7122	7022	7072,67	8124,78	2,73	4,10	3,14	3,37	3,14	3,37
	10	7134,67	6821,56	6943,48	8094	2,56	6,83	4,91	3,73	4,91	3,73
	15	7104,33	6775,33	6728	8085	2,97	7,47	7,86	3,84	7,86	3,84
	20	6884	6768,00	6722	8027,5	5,98	7,57	7,94	4,53	7,94	4,53

	Tempo de aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/L)						% Remoção			
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12		
$H_2O_2/O_3-0,4$	0	7322	7322	7322	8424	0	0	0	0	0	0
	2	7248	7294	7283	8467	1,01	0,38	0,53	-0,51	0,53	-0,51
	5	7230,67	7264	7283,34	8325	1,25	0,79	0,53	1,18	0,53	1,18
	10	7201,66667	7092	7154	8292,67	1,64	3,14	2,29	1,56	2,29	1,56
	15	7186	6942,7	7114	8206,67	1,86	5,18	2,84	2,58	2,84	2,58
	20	7077,44	6946,33	7026,6	8156	3,34	5,13	4,03	3,18	4,03	3,18

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,6	0	14236	14236	13636	13438	0	0	0	0
	2	14190	14180	13384	13092	0,32	0,39	1,85	2,57
	5	14102	14118	13220,67	13006	0,94	0,83	3,05	3,21
	10	13846	13762	12839,22	12937,97	2,74	3,33	5,84	3,72
	15	13768	13668	12630	12808	3,29	3,99	7,38	4,69
20	13504	13554	12623	12810	5,14	4,79	7,43	4,67	

	Tempo de aplicação (min)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12	pH 6	pH 7	pH 8	pH 12
H₂O₂/O₃-0,8	0	13836	13836	13836	14626	0	0	0	0
	2	13554	13538	13606	14236	2,04	2,15	1,66	2,67
	5	13518,67	13636	13562	14070	2,29	1,45	1,98	3,80
	10	13602	13566	13460	14052	1,69	1,95	2,72	3,92
	15	13502	13314	13152	13622	2,41	3,77	4,94	6,86
20	13216	13238	13027	13492	4,48	4,32	5,85	7,75	

Tabela B14 - Resultados de absorvância do efluente sobrenadante referentes aos ensaios de oxidação efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. pH de oxidação iguais a 7 e 12

dosagem aplicada ozônio	0	51,6 mg/L	93,5 mg/L	0	51,6 mg/L	93,5 mg/L
comprimento de onda	pH 7	pH 7	pH 7	pH 12	pH 12	pH 12
200	0,959	0,894	1,038	0,895	0,529	0,69
240	0,817	0,872	1,14	0,744	0,347	0,643
260	1,104	0,772	0,697	0,668	0,887	1,022
280	1,086	1,189	1,201	1,205	1,151	1,288
300	2,838	2,932	2,651	2,674	2,855	2,901
340	2,856	2,889	3,007	2,754	2,646	3,045
360	2,136	2,337	2,404	2,205	2,045	2,415
380	1,843	2,167	2,094	1,953	1,698	2,168
400	1,378	1,643	1,664	1,474	1,248	1,599
440	0,792	1,023	1,039	0,864	0,679	0,935
460	0,644	0,864	0,878	0,704	0,471	0,756
480	0,577	0,792	0,803	0,629	0,421	0,679
500	0,534	0,748	0,757	0,579	0,539	0,622

Tabela B15 - Picos e vales de absorvância do efluente sobrenadante referentes aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. pH de oxidação igual a 7

pH do efluente dosagem aplicada O ₃	7		7		7	
	0		51,6 mg/L		93,5 mg/L	
	comprimento de onda (nm)	absorvância	comprimento de onda (nm)	absorvância	comprimento de onda (nm)	absorvância
	206	0,589	202	0,777	206	0,939
	210	0,759	206	0,48	208	0,776
	212	0,596	212	0,869	212	0,831
	216	0,642	216	0,541	214	0,732
	220	0,539	222	1,272	218	0,668
	224	0,79	228	0,684	222	0,805
	228	0,866	236	1,23	226	0,697
	232	0,732	242	0,816	230	0,968
	236	0,784	244	0,885	232	0,762
	238	0,626	246	0,937	242	2,011
	244	0,846	250	0,955	246	1,119
	248	0,584	254	0,859	250	1,696
	250	0,722	258	1,072	254	0,701
	254	0,684	260	0,908	260	1,149
	256	0,796	262	0,917	262	1,208
	262	0,845	266	0,912	266	1,718
	264	0,756	274	1,208	270	1,374
	268	0,736	276	1,453	276	1,585
	272	1,029	280	1,509	278	1,385
	276	0,949	284	1,383	286	5
	298	2,779	304	3,53	290	2,124
	300	2,649	308	2,819	292	5
	306	5	316	3,219	294	2,35
	308	2,91	320	3,1	304	5
	316	5	322	3,26	308	3,141
	318	3,4	326	3,239	310	5
	324	3,311	330	3,024	314	3,474
	328	3,437	336	3,174	318	3,984
	330	3,239	340	2,919	324	3,154
	332	3,017	344	2,779	328	3,473
	340	2,586	346	2,824	330	3,363
	344	2,667	358	2,446	332	3,051
			360	2,348	336	2,995
			376	2,167	342	3,057
			378	2,14	352	2,63
					354	2,733
					370	2,277

Tabela B16 - Picos e vales de absorvância do efluente sobrenadante referentes aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI. pH de oxidação igual a 12

pH do efluente	12		12		12	
dosagem aplicada O ₃	0		51,6 mg/L		93,5 mg/L	
	comprimento de onda (nm)	absorvância	comprimento de onda (nm)	absorvância	comprimento de onda (nm)	absorvância
	204	0,519	202	0,633	204	0,763
	206	0,593	204	0,516	208	0,547
	210	0,557	206	0,527	214	0,858
	212	0,743	210	0,5	220	0,554
	218	0,584	214	0,626	222	0,595
	224	0,488	220	0,506	226	0,56
	228	0,777	224	0,692	232	0,899
	230	0,54	228	0,486	238	0,676
	234	0,659	232	0,651	246	1,033
	238	0,569	234	0,428	250	0,835
	242	0,7	236	0,454	254	0,914
	244	0,759	238	0,6	262	0,674
	250	0,7	244	0,713	268	1,671
	254	0,679	248	0,489	270	1,154
	258	0,938	256	0,766	274	1,273
	260	0,921	262	0,638	278	1,208
	264	0,971	264	0,582	294	2,77
	268	0,716	266	0,753	296	2,747
	272	1,74	270	1,01	302	4,711
	274	0,906	274	0,862	306	2,701
	284	1,618	276	1,103	308	2,857
	286	1,494	278	0,947	312	2,787
	290	2,304	302	3,399	316	4,507
	292	1,973	304	2,655	322	3,243
	300	2,689	308	3,049	326	3,042
	304	2,664	314	3,216	328	3,142
	306	2,719	320	3,228	332	2,978
	308	2,685	324	3,036	338	3,067
	314	3,954	326	3,208	344	2,72
	322	3,078			376	2,161
	328	3,512			378	2,107
	346	2,625				
	348	2,638				

Tabela B17 - Eficiência de remoção de DQO do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O₃ do efluente florado da indústria Têxtil CAFI

	efluente total		efluente sobrenadante	
Tempo de aplicação de ozônio (min)	0	15	0	15
Dosagem de ozônio aplicada (mg/L)	0	93,5	0	93,5
pH do efluente	12	12	7	7
DQO (mg/L)	3540	2800	3160	2400
(%) Remoção de DQO	0	20,90	0	24,05
DQO (mg/L)	3060	2800	2700	2400
(%) Remoção de DQO	13,56	20,90	14,56	24,05
DQO (mg/L)	3540	2980	3160	2600
(%) Remoção de DQO	0	15,82	0	17,72
DQO (mg/L)	3200	2980	2780	2600
(%) Remoção de DQO	9,60	15,82	12,03	17,72

Tabela B18 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação de ozônio (min)	Dosagem de ozônio aplicada (mg/l)	pH do efluente	efluente total		efluente sobrenadante	
			Cor Verdadeira (UC)	(%) Remoção de Cor Verdadeira	Cor Verdadeira (UC)	(%) Remoção de Cor Verdadeira
0	0	12	347	0	309	0
8	51,56	12	290	16,43	248	19,74
15	93,49	12	277	20,17	230	25,57
0	0	7	399	0	350	0
8	51,56	7	358	10,28	296	15,43
15	93,49	7	350	12,28	280	20,00

Tabela B19 - Eficiência de remoção de ST, STV e STF do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O₃ do efluente florado da indústria Têxtil CAFI

	efluente total				efluente sobrenadante				
	Tempo de aplicação de ozônio (min)	0	8	15	0	8	15	0	8
Dosagem de ozônio aplicada (mg/L)	0	51,6	93,5	0	51,6	93,5	0	51,6	93,5
pH do efluente	12	12	12	7	7	7	7	7	7
Sólidos Totais (mg/L)	13372	13024	12787	13014	12646	12420	12840	12501	12261
(%) Remoção de Sólidos Totais	0	2,60	4,37	0	2,83	4,56	0	1,63	3,52
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	1688	1478	1265	1884	1630	1534	1486	1321	1233
(%) Remoção de Sólidos Totais Voláteis	0	12,44	25,06	0	13,48	18,58	0	12,28	18,13
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	11684	11546	11522	11130	11016	10886	11354	11258	11212
(%) Remoção de Sólidos Totais Fixos	0	1,18	1,39	0	1,02	2,19	0	0,85	1,25
Sólidos Totais (mg/L)	12840	12520	12318	12708	12501	12261	12840	12501	12261
(%) Remoção de Sólidos Totais	0	2,49	4,07	0	1,63	3,52	0	1,63	3,52
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	1486	1262	1106	1506	1321	1233	1486	1321	1233
(%) Remoção de Sólidos Totais Voláteis	0	15,07	25,57	0	12,28	18,13	0	12,28	18,13
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	11354	11258	11212	11202	11180	11028	11354	11258	11212
(%) Remoção de Sólidos Totais Fixos	0	0,85	1,25	0	0,20	1,55	0	0,20	1,55

Tabela B20 - Eficiência de remoção de SST, SSV e SSF do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O₃ do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de aplicação de ozônio (min)	Dosagem de ozônio aplicada (mg/L)	pH do efluente	efluente total						efluente sobrenadante					
			Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	(%) Remoção de Sólidos Suspensos Totais	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	(%) Remoção de Sólidos Suspensos Voláteis	Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	(%) Remoção de Sólidos Suspensos Fixos	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	(%) Remoção de Sólidos Suspensos Totais	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	(%) Remoção de Sólidos Suspensos Voláteis	Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	(%) Remoção de Sólidos Suspensos Fixos
0	0	12	280	0	132	0	148	0	158	0	90	0	68	0
8	51,6	12	240	14,29	100	24,24	140	5,41	126	20,25	66	26,67	60	11,76
15	93,5	12	232	17,14	94	28,79	138	6,76	120	24,05	62	31,11	58	14,71
0	0	7	300	0	152	0	148	0	126	0	78	0	48	0
8	51,6	7	278	7,33	138	9,211	140	5,41	116	7,94	70	10,26	46	4,17
15	93,5	7	264	12,00	132	13,16	132	10,81	110	12,70	66	15,38	44	8,33

Tabela B21 - Eficiência de remoção de SDT, SDV e SDF do efluente total e do sobrenadante referente aos ensaios de oxidação com dosagens elevadas de O₃ do efluente florado da indústria Têxtil CAFI

	efluente total				efluente sobrenadante			
	0	8	15	0	8	15	0	8
Tempo de aplicação de ozônio (min)	0	8	15	0	8	15	0	8
Dosagem de ozônio aplicada (mg/l)	0	51,56	93,49	0	51,56	93,49	0	51,56
pH do efluente	12	12	12	7	7	7	7	7
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/l)	13092	12784	12555	12714	12368	12156	12682	12394
(%) Remoção de Sólidos Dissolvidos Totais	0	2,35	4,10	0	2,72	4,39	0	2,27
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/l)	1556	1378	1161	1732	1492	1402	1396	1196
(%) Remoção de Sólidos Dissolvidos Voláteis	0	11,44	25,39	0	13,86	19,05	0	14,33
Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/l)	11536	11406	11384	10982	10876	10754	11286	11198
(%) Remoção de Sólidos Dissolvidos Fixos	0	1,13	1,32	0	0,97	2,08	0	0,78
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/l)	12682	12394	12198	12582	12385	12151	12682	12394
(%) Remoção de Sólidos Dissolvidos Totais	0	2,27	3,82	0	1,57	3,43	0	2,27
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/l)	1396	1196	1044	1428	1251	1167	1396	1196
(%) Remoção de Sólidos Dissolvidos Voláteis	0	14,33	25,21	0	12,39	18,28	0	14,33
Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/l)	11286	11198	11154	11154	11134	10984	11286	11198
(%) Remoção de Sólidos Dissolvidos Fixos	0	0,78	1,17	0	0,18	1,52	0	0,78

ANEXO C

Resultados da Etapa 5 - Ensaio de biodegradabilidade

Tabela C1 - Eficiência de remoção dos parâmetros relativos aos afluentes dos reatores, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Dia de coleta	Efluente flotado	Tempo de aplicação de ozônio (min)	DOO (mg/l)	(%) Remoção de DDO	Cor Verdadeira	(%) Remoção de Cor Verdadeira	Sólidos Totais (mg/l)	(%) Remoção de Sólidos Totais	Sólidos Totais Voláteis (mg/l)	(%) Remoção de Sólidos Totais Voláteis	Sólidos Suspensos Totais	(%) Remoção de Sólidos Suspensos Totais	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/l)	(%) Remoção de Sólidos Suspensos Voláteis	Sólidos Suspensos Fixos (mg/l)	(%) Remoção de Sólidos Suspensos Fixos	Sólidos Dissolvidos Totais (mg/l)	(%) Remoção de Sólidos Dissolvidos Totais	Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/l)	(%) Remoção de Sólidos Dissolvidos Voláteis	Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/l)	(%) Remoção de Sólidos Dissolvidos Fixos
28/01/99	sem oxidação	10	3800	0	580	0	16062	0	1310	0	472	0	268	0	204	0	15590	0	1042	0	14548	0
	O ₃	10	3470	8,68	500	13,79	15460	3,75	1264	3,51	448	5,08	252	5,97	196	3,92	15012	3,71	1012	2,88	14000	3,77
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,2	10	3430	9,74	496	14,48	15406	4,08	1226	6,41	442	6,36	248	7,46	194	4,90	14964	4,02	978	6,14	13986	3,86
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,4	10	3340	#####	486	16,21	15350	4,43	1200	8,40	440	6,78	246	8,21	194	4,90	14910	4,36	954	8,45	13956	4,07
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,6	10	3350	#####	456	21,38	15300	4,74	1196	8,70	434	8,05	240	#####	194	4,90	14866	4,64	956	8,25	13910	4,39
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,8	10	3340	#####	448	22,76	15256	5,02	1190	9,16	428	9,32	236	#####	192	5,88	14828	4,89	954	8,45	13874	4,63
10/02/99	sem oxidação	10	4000	0	600	0	17300	0	2368	0	520	0	268	0	252	0	16780	0	2100	0	14680	0
	O ₃	10	3700	7,50	530	11,67	16982	1,84	2268	4,22	508	2,31	259	3,36	249	1,19	16474	1,82	2009	4,33	14465	1,46
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,2	10	3630	9,25	510	15,00	16922	2,18	2246	5,15	496	4,62	250	6,72	246	2,38	16426	2,11	1996	4,95	14430	1,70
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,4	10	3600	#####	490	18,33	16902	2,30	2230	5,83	490	5,77	248	7,46	242	3,97	16412	2,19	1982	5,62	14430	1,70
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,6	10	3560	#####	478	20,33	16780	3,01	2200	7,09	482	7,31	242	9,70	240	4,76	16298	2,87	1958	6,76	14340	2,32
	H ₂ O ₂ /O ₃ - 0,8	10	3520	#####	460	23,33	16756	3,14	2194	7,35	476	8,46	240	#####	236	6,35	16280	2,98	1954	6,95	14326	2,41

Tabela C2 - pH dos tanques de aeração obtido durante a operação dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Data	Tempo de operação (dias)	pH					
		Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
01/02/1999	1	7,52	7,38	7,66	7,52	7,84	7,59
02/02/1999	2	8,13	8,09	8,01	8	8,1	8,06
03/02/1999	3	8,24	8,05	8,4	8,05	8,04	7,99
04/02/1999	4	8,36	8,25	8,26	8,23	8,14	8,06
05/02/1999	5	8,18	8,14	8,18	8,18	8,02	8
06/02/1999	6	8,1	8,1	7,5	8	7,8	7,8
07/02/1999	7	7,8	8	6,8	7,8	7,5	7
08/02/1999	8	7,8	7,9	6,6	7,2	6,6	6,4
09/02/1999	9	7,2	8,28	6,5	6,51	6,6	6,4
10/02/1999	10	6,4	7,6	6	6,3	6,4	6
11/02/1999	11	6,5	7,4	6,6	6,5	6,5	6,4
12/02/1999	12	6,7	7,3	6,9	6,8	6,5	6,4
13/02/1999	13	7,6	7,5	7,7	7,5	7,4	6,8
01/02/1999	14	7,8	7,9	7,8	7,8	7,7	7,2
14/02/1999	15	8	8	7,9	7,7	7,7	7
15/02/1999	16	8,1	8,2	8,2	7,9	7,9	7,5
16/02/1999	17	8,2	8,2	8	8	8	7,6
17/02/1999	18	8,3	8,3	8	8	8,3	8
18/02/1999	19	8,2	8,3	8,1	8	8,3	8
19/02/1999	20	8,4	8,2	8,2	8,2	8	8

Tabela C3 - Temperatura dos tanques de aeração obtida durante a operação dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Data	Tempo de operação (dias)	Temperatura (°C)					
		Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
01/02/1999	1	25,8	25,8	26,1	26,1	26	25,9
02/02/1999	2	25,3	25,6	26,2	25,9	25,7	25,7
03/02/1999	3	25,8	25,8	26	26,2	26,1	26,2
04/02/1999	4	26,3	26	26,2	26,4	26,4	26,4
05/02/1999	5	25,9	25,9	26,2	25,9	25,9	26
07/02/1999	7	25,8	25,8	25,6	26	25,7	26
08/02/1999	8	24,9	24,8	25,1	24,9	24,9	25
09/02/1999	9	25,1	24,8	25,1	25	24,9	24,9
10/02/1999	10	24,3	24,2	24,2	24,3	24,2	24,2
11/02/1999	11	24,5	24,5	24,7	24,6	24,6	24,7
12/02/1999	12	25,5	25,2	25,3	25,2	25,2	25,1
13/02/1999	13	25,3	25,2	25,7	25,8	25,5	25,6
14/02/1999	14	24,1	24,2	24,2	24,7	24,2	24,4
15/02/1999	15	26,2	26,1	26,4	26,3	26,3	26,6
16/02/1999	16	26,9	26,5	26,8	26,7	26,5	26,7
17/02/1999	17	25	24,8	25	24,9	25,1	25,3
18/02/1999	18	26,9	26,7	26,7	26,7	26,4	26,6
19/02/1999	19	25,6	25,6	25,8	26,1	25,5	25,5
20/02/1999	20	25,8	25,6	25,9	25,7	25,6	25,8

Tabela C4 - Oxigênio Dissolvido dos tanques de aeração obtido durante a operação dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Data	Tempo de operação (dias)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)					
		Brio (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
01/02/1999	1	2,7	1,9	3,2	2,6	3,9	3
02/02/1999	2	3,7	2,9	3	2,8	3,8	3
03/02/1999	3	5,6	5,6	5,7	5,6	5,8	6
04/02/1999	4	5,4	5,7	5,9	5,5	5,6	5,9
05/02/1999	5	4,7	5,7	5,9	6,1	5,5	6
06/02/1999	6	5,5	5,3	4,6	5,6	5,3	5,8
07/02/1999	7	5,6	5,5	4,9	5,5	5	5,1
08/02/1999	8	4,3	4,3	3,8	4,5	4,3	3,8
09/02/1999	9	5,1	5	5,1	5,1	4,8	5,7
10/02/1999	10	5,5	5	5	5,5	5	5,5
11/02/1999	11	5	5	5	5	5	5
12/02/1999	12	5,2	5,5	5,2	5	5	5,2
13/02/1999	13	5,6	5,15	5,6	5,9	5,13	5,13
14/02/1999	14	5,8	5,13	5,14	5,06	5,56	5,58
15/02/1999	15	5,97	5,57	5,82	5,3	5,83	5,8
16/02/1999	16	5,1	5,2	5,13	5	5,2	5,3
17/02/1999	17	5,04	5,04	5,8	5,02	5,02	5,13
18/02/1999	18	5,48	5,2	5,2	5,39	5,5	5,5
19/02/1999	19	5,4	5,3	5	5,3	5	5,4
20/02/1999	20	5,3	5,2	5	5,2	5,06	5,2

Tabela C5 - Alcalinidade bicarbonato dos tanques de aeração obtida durante a operação dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, no ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI oxidado com O_3 e H_2O_2/O_3

Data	Tempo de operação (dias)	Alcalinidade bicarbonato (mg $CaCO_3/L$)					
		Bruto (R1)	O_3 (R2)	$H_2O_2/O_3=0,2$ (R3)	$H_2O_2/O_3=0,4$ (R4)	$H_2O_2/O_3=0,6$ (R5)	$H_2O_2/O_3=0,8$ (R6)
01/02/1999	1						
02/02/1999	2						
03/02/1999	3						
04/02/1999	4	350	200	400	250	400	250
05/02/1999	5	270	240	285	285	240	240
06/02/1999	6	180	240	240	300	180	240
07/02/1999	7	240	300	240	300	180	180
08/02/1999	8	240	300	150	210	150	150
09/02/1999	9	210	300	120	180	150	150
10/02/1999	10	100	240	100	120	150	100
11/02/1999	11	120	240	120	150	150	120
12/02/1999	12	180	180	180	180	150	120
13/02/1999	13	210	240	270	240	210	150
14/02/1999	14	390	360	360	300	270	210
15/02/1999	15	360	360	360	270	300	210
16/02/1999	16	450	300	450	390	360	270
17/02/1999	17	450	420	390	390	360	300
18/02/1999	18	450	360	450	420	420	300
19/02/1999	19	390	450	450	390	420	360
20/02/1999	20	480	450	480	480	420	420

Tabela C6 - Eficiência de remoção de DQO relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	DQO (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	3800	3470	3430	3340	3350	3340	0	0	0	0	0	0
1	601	580	632	558	575	670	84,18	83,29	81,57	83,29	82,84	79,94
2	657	636	638	696	727	747	82,71	81,67	81,40	79,16	78,30	77,63
3	492	542	616	584	611	648	87,05	84,38	82,04	82,51	81,76	80,60
4	469	491	600	501	570	744	87,66	85,85	82,51	85,00	82,99	77,72
5	460	418	538	530	388	560	87,89	87,95	84,31	84,13	88,42	83,23
8	531	480	587	580	591	650	86,03	86,17	82,89	82,63	82,36	80,54
9	487	514	656	646	605	719	87,18	85,19	80,87	80,66	81,94	78,47
10	510	570	860	680	630	790	86,58	83,57	74,93	79,64	81,19	76,35
11	460	500	549	590	608	616	87,89	85,59	83,99	82,34	81,85	81,56
12	430	422	457	485	505	515	88,68	87,84	86,68	85,48	84,93	84,58
13	422	396	509	623	514	617	88,89	88,59	85,16	81,35	84,66	81,53
14	335	312	319	386	391	458	91,18	91,01	90,70	88,44	88,33	86,29
15	345	322	323	375	357	400	90,92	90,72	90,58	88,77	89,34	88,02
16	336	397	323	368	351	373	91,16	88,56	90,58	88,98	89,52	88,83
17	340	380	457	470	475	555	91,05	89,05	86,68	85,93	85,82	83,38
18	349	367	368	389	386	378	90,82	89,42	89,27	88,35	88,48	88,68
19	347	356	445	392	454	391	90,87	89,74	87,03	88,26	86,45	88,29
20	321	298	326	378	360	356	91,55	91,41	90,50	88,68	89,25	89,34
MÉDIA	438,44	443,39	511,28	512,83	505,44	565,94	88,46	87,22	85,09	84,65	84,91	83,06

Tabela C7 - Variação na relação DQO/DQO inicial relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	DQO (mg/L)						DQO/DQO inicial					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
1	3800	3470	3430	3340	3350	3340	1	1	1	1	1	1
2	601	580	632	558	575	670	0,16	0,17	0,18	0,17	0,17	0,20
3	657	636	638	696	727	747	0,17	0,18	0,19	0,21	0,22	0,22
4	492	542	616	584	611	648	0,13	0,16	0,18	0,17	0,18	0,19
5	469	491	600	501	570	744	0,12	0,14	0,17	0,15	0,17	0,22
8	460	418	538	530	388	560	0,12	0,12	0,16	0,16	0,12	0,17
9	531	480	587	580	591	650	0,14	0,14	0,17	0,17	0,18	0,19
10	487	514	656	646	605	719	0,13	0,15	0,19	0,19	0,18	0,22
11	510	570	860	680	630	790	0,13	0,16	0,25	0,20	0,19	0,24
12	460	500	549	590	608	616	0,12	0,14	0,16	0,18	0,18	0,18
13	430	422	457	485	505	515	0,11	0,12	0,13	0,15	0,15	0,15
14	422	396	509	623	514	617	0,11	0,11	0,15	0,19	0,15	0,18
15	335	312	319	386	391	458	0,09	0,09	0,09	0,12	0,12	0,14
16	345	322	323	375	357	400	0,09	0,09	0,09	0,11	0,11	0,12
17	336	397	323	368	351	373	0,09	0,11	0,09	0,11	0,10	0,11
18	340	380	457	470	475	555	0,09	0,11	0,13	0,14	0,14	0,17
19	349	367	368	389	386	378	0,09	0,11	0,11	0,12	0,12	0,11
20	347	356	445	392	454	391	0,09	0,10	0,13	0,12	0,14	0,12
20	321	298	326	378	360	356	0,08	0,09	0,10	0,11	0,11	0,11

Tabela C8 - Eficiência de remoção de DBO relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	DBO ₅ (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
2023	543,15	2094,52	2124,84	2203,89	2160,39	2050,03	0	0	0	0	0	0
afluente	543,15	440	460	483,52	434	364,56	73,15	78,99	78,35	78,06	79,91	82,22

Tabela C9- Eficiência de remoção de Cor Verdadeira relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotoado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Cor Verdadeira (Uc)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	580	500	496	486	456	448	0	0	0	0	0	0
1	515	434	450	430	406	396	11,21	13,20	9,27	11,52	10,96	11,61
2	480	422	433	422	400	388	17,24	15,60	12,70	13,17	12,28	13,39
3	460	400	428	418	388	376	20,69	20,00	13,71	13,99	14,91	16,07
4	466	392	427	390	360	368	19,66	21,60	13,91	19,75	21,05	17,86
5	460	386	410	382	355	360	20,69	22,80	17,34	21,40	22,15	19,64
6	464	380	388	376	342	356	20,00	24,00	21,77	22,63	25,00	20,54
7	455	378	366	358	340	348	21,55	24,40	26,21	26,34	25,44	22,32
8	440	372	356	350	334	340	24,14	25,60	28,23	27,98	26,75	24,11
9	420	366	358	346	322	336	27,59	26,80	27,82	28,81	29,39	25,00
10	450	378	370	360	340	346	22,41	24,40	25,40	25,93	25,44	22,77
11	420	370	366	356	330	332	27,59	26,00	26,21	26,75	27,63	25,89
12	392	340	332	320	296	316	32,41	32,00	33,06	34,16	35,09	29,46
13	380	332	328	316	288	302	34,48	33,60	33,87	34,98	36,84	32,59
15	378	328	324	312	284	286	34,83	34,40	34,68	35,80	37,72	36,16
16	376	326	326	312	284	276	35,17	34,80	34,27	35,80	37,72	38,39
17	376	322	320	310	280	274	35,17	35,60	35,48	36,21	38,60	38,84
18	374	324	318	308	278	277	35,52	35,20	35,89	36,63	39,04	38,17
19	372	321	316	304	276	275	35,86	35,80	36,29	37,45	39,47	38,62
20	370	319	314	300	274	272	36,21	36,20	36,69	38,27	39,91	39,29
MÉDIA	423,58	362,63	364,74	351,05	325,11	327,58	26,97	27,47	26,46	27,77	28,70	26,88

Tabela C10 - Eficiência de remoção de ST relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Sólidos Totais (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	16062	15460	15406	15350	15300	15256	0	0	0	0	0	0
1	9672	9024	9554	9360	9176	9222	39,78	41,63	37,99	39,02	40,03	39,55
2	10514	10076	10404	10418	10336	10334	34,54	34,83	32,47	32,13	32,44	32,26
3	11020	10726	10662	10430	10712	10780	31,39	30,62	30,79	32,05	29,99	29,34
4	11142	10928	11356	10902	11078	11014	30,63	29,31	26,29	28,98	27,59	27,81
5	11538	11482	11648	11602	11330	11372	28,17	25,73	24,39	24,42	25,95	25,46
6	12432	11958	12246	11718	12118	12458	22,60	22,65	20,51	23,66	20,80	18,34
7	12990	12964	11614	12238	13306	12894	19,13	16,14	24,61	20,27	13,03	15,48
8	12464	12924	13118	12838	13036	12856	22,40	16,40	14,85	16,36	14,80	15,73
9	13336	13676	12624	13304	13622	13838	16,97	11,54	18,06	13,33	10,97	9,29
10	13932	13484	13318	13404	13596	13532	13,26	12,78	13,55	12,68	11,14	11,30
11	14112	14262	13652	13988	13958	13642	12,14	7,75	11,39	8,87	8,77	10,58
12	13300	12562	12014	12130	12492	11992	17,20	18,75	22,02	20,98	18,35	21,39
13	12898	12532	12018	12012	12480	12570	19,70	18,94	21,99	21,75	18,43	17,61
14	12912	12702	12636	12682	12722	12572	19,61	17,84	17,98	17,38	16,85	17,59
15	13100	12402	12998	13006	13114	13110	18,44	19,78	15,63	15,27	14,29	14,07
16	13998	13482	13332	12718	13378	13512	12,85	12,79	13,46	17,15	12,56	11,43
17	14276	14376	14054	13674	14006	14154	11,12	7,01	8,78	10,92	8,46	7,22
18	13998	14080	14136	13656	13964	13956	12,85	8,93	8,24	11,04	8,73	8,52
19	14800	14528	13614	11804	13960	14678	7,86	6,03	11,63	23,10	8,76	3,79
MÉDIA	12759,68	12535,16	12368,32	12204,42	12346,53	12551,89	20,56	18,92	19,72	20,49	18,00	17,72

Tabela C11 - Eficiência de remoção de STV relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Sólidos Totais Voláteis (mg/L)						% Remoção de					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	1310	1264	1226	1200	1196	1190	0	0	0	0	0	0
1	594	414	430	470	358	726	54,66	67,25	64,93	60,83	70,07	38,99
2	462	428	442	482	566	440	64,73	66,14	63,95	59,83	52,68	63,03
3	374	652	754	740	414	514	71,45	48,42	38,50	38,33	65,38	56,81
4	634	292	436	392	460	886	51,60	76,90	64,44	67,33	61,54	25,55
5	594	792	410	784	506	590	54,66	37,34	66,56	34,67	57,69	50,42
6	544	448	628	552	664	740	58,47	64,56	48,78	54,00	44,48	37,82
7	456	410	438	380	596	656	65,19	67,56	64,27	68,33	50,17	44,87
8	498	362	426	408	600	528	61,98	71,36	65,25	66,00	49,83	55,63
9	376	452	416	796	722	610	71,30	64,24	66,07	33,67	39,63	48,74
10	436	404	776	484	406	592	66,72	68,04	36,70	59,67	66,05	50,25
11	354	654	562	592	514	698	72,98	48,26	54,16	50,67	57,02	41,34
12	402	394	408	442	656	602	69,31	68,83	66,72	63,17	45,15	49,41
13	468	528	524	376	440	912	64,27	58,23	57,26	68,67	63,21	23,36
14	878	686	354	386	742	516	32,98	45,73	71,13	67,83	37,96	56,64
15	272	370	380	464	694	554	79,24	70,73	69,00	61,33	41,97	53,45
16	522	506	622	612	542	516	60,15	59,97	49,27	49,00	54,68	56,64
17	628	470	926	624	554	668	52,06	62,82	24,47	48,00	53,68	43,87
18	344	474	628	366	554	488	73,74	62,50	48,78	69,50	53,68	58,99
19	460	504	400	304	498	692	64,89	60,13	67,37	74,67	58,36	41,85
MÉDIA	489,26	486,32	524,21	508,11	551,89	627,79	62,65	61,53	57,24	57,66	53,85	47,24

Tabela C12 - Eficiência de remoção de STF relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Sólidos Totais (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	14752	14196	14180	14150	14104	14066	0	0	0	0	0	0
1	9078	8610	9124	8890	8818	8496	38,46	39,35	35,66	37,17	37,48	39,60
2	10052	9648	9962	9936	9770	9894	31,86	32,04	29,75	29,78	30,73	29,66
3	10646	10074	9908	9690	10298	10266	27,83	29,04	30,13	31,52	26,99	27,02
4	10508	10636	10920	10510	10618	10128	28,77	25,08	22,99	25,72	24,72	28,00
5	10944	10690	11238	10818	10824	10782	25,81	24,70	20,75	23,55	23,26	23,35
6	11888	11510	11618	11166	11454	11718	19,41	18,92	18,07	21,09	18,79	16,69
7	12534	12554	11176	11858	12710	12238	15,04	11,57	21,18	16,20	9,88	13,00
8	11966	12562	12692	12430	12436	12328	18,89	11,51	10,49	12,16	11,83	12,36
9	12960	13224	12208	12508	12900	13228	12,15	6,85	13,91	11,60	8,54	5,96
10	13496	13080	12542	12920	13190	12940	8,51	7,86	11,55	8,69	6,48	8,01
11	13758	13608	13090	13396	13444	12944	6,74	4,14	7,69	5,33	4,68	7,98
12	12898	12168	11606	11688	11836	11390	12,57	14,29	18,15	17,40	16,08	19,02
13	12430	12004	11494	11636	12040	11658	15,74	15,44	18,94	17,77	14,63	17,12
14	12034	12016	12282	12296	11980	12056	18,42	15,36	13,39	13,10	15,06	14,29
15	12828	12032	12618	12542	12420	12556	13,04	15,24	11,02	11,36	11,94	10,74
16	13476	12976	12710	12106	12836	12996	8,65	8,59	10,37	14,45	8,99	7,61
17	13648	13906	13128	13050	13452	13486	7,48	2,04	7,42	7,77	4,62	4,12
18	13654	13606	13508	13290	13410	13468	7,44	4,16	4,74	6,08	4,92	4,25
19	14340	14024	13214	11500	13462	13986	2,79	1,21	6,81	18,73	4,55	0,57
MÉDIA	12270,42	12048,84	11844,11	11696,32	11994,63	11924,11	16,82	15,13	16,47	17,34	14,96	15,23

Tabela C13 - Eficiência de remoção de SST relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	472	448	442	440	434	428	0	0	0	0	0	0
1	122	116	118	102	128	126	74,15	74,11	73,30	76,82	70,51	70,56
2	230	270	296	340	276	284	51,27	39,73	33,03	22,73	36,41	33,64
3	192	272	300	344	244	276	59,32	39,29	32,13	21,82	43,78	35,51
4	268	292	272	288	244	280	43,22	34,82	38,46	34,55	43,78	34,58
5	228	260	220	172	200	260	51,69	41,96	50,23	60,91	53,92	39,25
6	230	256	300	316	256	300	51,27	42,86	32,13	28,18	41,01	29,91
7	208	248	308	348	212	292	55,93	44,64	30,32	20,91	51,15	31,78
8	272	252	248	332	288	296	42,37	43,75	43,89	24,55	33,64	30,84
9	268	328	328	304	308	300	43,22	26,79	25,79	30,91	29,03	29,91
10	316	360	368	370	320	364	33,05	19,64	16,74	15,91	26,27	14,95
11	248	256	284	300	288	276	47,46	42,86	35,75	31,82	33,64	35,51
12	196	208	260	240	308	252	58,47	53,57	41,18	45,45	29,03	41,12
13	256	240	252	236	220	248	45,76	46,43	42,99	46,36	49,31	42,06
14	240	204	220	268	204	208	49,15	54,46	50,23	39,09	53,00	51,40
15	224	196	200	264	232	260	52,54	56,25	54,75	40,00	46,54	39,25
16	212	220	192	228	216	196	55,08	50,89	56,56	48,18	50,23	54,21
17	204	172	204	232	216	232	56,78	61,61	53,85	47,27	50,23	45,79
18	260	204	244	208	248	268	44,92	54,46	44,80	52,73	42,86	37,38
19	268	240	252	260	228	240	43,22	46,43	42,99	40,91	47,47	43,93
MÉDIA	233,79	241,79	256,11	271,16	244,00	260,95	50,47	46,03	42,06	38,37	43,78	39,03

Tabela C14 - Eficiência de remoção de SSV relativa aos efluentes dos reatores R1, R2, R3, R4, R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	268	252	248	246	240	236	0	0	0	0	0	0
1	60	50	50	42	60	52	77,61	80,16	82,93	75,00	77,97	
2	110	148	156	192	128	128	58,96	41,27	21,95	46,67	45,76	
3	44	124	144	204	112	128	83,58	50,79	17,07	53,33	45,76	
4	108	134	122	142	108	138	59,70	46,83	42,28	55,00	41,53	
5	64	96	82	24	52	116	76,12	61,90	90,24	78,33	50,85	
6	80	100	170	184	108	148	70,15	60,32	25,20	55,00	37,29	
7	60	100	166	210	76	134	77,61	60,32	14,63	68,33	43,22	
8	112	92	92	186	138	136	58,21	63,49	24,39	42,50	42,37	
9	102	174	170	154	152	136	61,94	30,95	37,40	36,67	42,37	
10	116	154	170	180	124	166	56,72	38,89	26,83	48,33	29,66	
11	100	52	88	116	96	86	62,69	79,37	52,85	60,00	63,56	
12	56	76	80	92	120	96	79,10	69,84	62,60	50,00	59,32	
13	76	104	96	104	96	106	71,64	58,73	57,72	60,00	55,08	
14	88	64	76	116	72	72	67,16	74,60	52,85	70,00	69,49	
15	52	56	60	88	80	100	80,60	77,78	64,23	66,67	57,63	
16	64	36	48	76	84	54	76,12	85,71	69,11	65,00	77,12	
17	52	48	48	68	64	72	80,60	80,95	72,36	73,33	69,49	
18	90	36	92	60	80	84	66,42	85,71	75,61	66,67	64,41	
19	72	40	48	70	48	62	73,13	84,13	71,54	80,00	73,73	
MEDIA	79,26	88,63	103,05	121,47	94,63	106,00	70,42	64,83	58,45	50,62	60,57	55,08

Tabela C15 - Eficiência de remoção de SSF relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	204	196	194	194	194	192	0	0	0	0	0	0
1	62	66	68	60	68	74	69,61	66,33	64,95	69,07	64,95	61,46
2	120	122	140	148	148	156	41,18	37,76	27,84	23,71	23,71	18,75
3	148	148	156	140	132	148	27,45	24,49	19,59	27,84	31,96	22,92
4	160	158	150	146	136	142	21,57	19,39	22,68	24,74	29,90	26,04
5	164	164	138	148	148	144	19,61	16,33	28,87	23,71	23,71	25,00
6	150	156	130	132	148	152	26,47	20,41	32,99	31,96	23,71	20,83
7	148	148	142	138	136	158	27,45	24,49	26,80	28,87	29,90	17,71
8	160	160	156	146	150	160	21,57	18,37	19,59	24,74	22,68	16,67
9	166	154	158	150	156	164	18,63	21,43	18,56	22,68	19,59	14,58
10	200	206	198	190	196	198	1,96	-5,10	-2,06	2,06	-1,03	-3,13
11	148	204	196	184	192	190	27,45	-4,08	-1,03	5,15	1,03	1,04
12	140	132	180	148	188	156	31,37	32,65	7,22	23,71	3,09	18,75
13	180	136	156	132	124	142	11,76	30,61	19,59	31,96	36,08	26,04
14	152	140	144	152	132	136	25,49	28,57	25,77	21,65	31,96	29,17
15	172	140	140	176	152	160	15,69	28,57	27,84	9,28	21,65	16,67
16	148	184	144	152	132	142	27,45	6,12	25,77	21,65	31,96	26,04
17	152	124	156	164	152	160	25,49	36,73	19,59	15,46	21,65	16,67
18	170	168	152	148	168	184	16,67	14,29	21,65	23,71	13,40	4,17
19	196	200	204	190	180	178	3,92	-2,04	-5,15	2,06	7,22	7,29
MÉDIA	154,53	153,16	153,05	149,68	149,37	154,95	24,25	21,86	21,11	22,84	23,01	19,30

Tabela C16 - Eficiência de remoção de SDT relativa aos efluentes dos reatores R1, R2, R3, R4, R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	15590	15012	14964	14910	14866	14828	0	0	0	0	0	0
1	9550	8908	9436	9258	9048	9096	38,74	40,66	36,94	37,91	39,14	38,66
2	10284	9806	10108	10078	10060	10050	34,03	34,68	32,45	32,41	32,33	32,22
3	10828	10454	10362	10086	10468	10504	30,55	30,36	30,75	32,35	29,58	29,16
4	10874	10636	11084	10614	10834	10734	30,25	29,15	25,93	28,81	27,12	27,61
5	11310	11222	11428	11430	11130	11112	27,45	25,25	23,63	23,34	25,13	25,06
6	12202	11702	11946	11402	11862	12158	21,73	22,05	20,17	23,53	20,21	18,01
7	12782	12716	11306	11890	13094	12602	18,01	15,29	24,45	20,25	11,92	15,01
8	12192	12672	12870	12506	12748	12560	21,80	15,59	13,99	16,12	14,25	15,30
9	13068	13348	12296	13000	13314	13538	16,18	11,08	17,83	12,81	10,44	8,70
10	13616	13124	12950	13034	13276	13168	12,66	12,58	13,46	12,58	10,70	11,20
11	13864	14006	13368	13688	13670	13366	11,07	6,70	10,67	8,20	8,05	9,86
12	13104	12354	11754	11890	12184	11740	15,95	17,71	21,45	20,25	18,04	20,83
13	12642	12292	11766	11776	12260	12322	18,91	18,12	21,37	21,02	17,53	16,90
14	12672	12498	12416	12414	12518	12364	18,72	16,75	17,03	16,74	15,79	16,62
15	12876	12206	12798	12742	12882	12850	17,41	18,69	14,47	14,54	13,35	13,34
16	13786	13262	13140	12490	13162	13316	11,57	11,66	12,19	16,23	11,46	10,20
17	14072	14204	13850	13442	13790	13922	9,74	5,38	7,44	9,85	7,24	6,11
18	13738	13876	13892	13448	13716	13688	11,88	7,57	7,16	9,81	7,74	7,69
19	14532	14288	13362	11544	13732	14438	6,79	4,82	10,71	22,58	7,63	2,63
MEDIA	12525,89	12293,37	12112,21	11933,26	12302,53	12290,95	19,65	18,11	19,06	19,96	17,24	17,11



Tabela C17- Eficiência de remoção de SDV relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	1042	1012	978	954	956	954	0	0	0	0	0	0
1	534	364	380	428	298	674	48,75	64,03	61,15	55,14	68,83	29,35
2	352	280	286	290	438	312	66,22	72,33	70,76	69,60	54,18	67,30
3	330	528	610	536	302	386	68,33	47,83	37,63	43,82	68,41	59,54
4	526	158	314	250	352	748	49,52	84,39	67,89	73,79	63,18	21,59
5	530	696	328	760	454	474	49,14	31,23	66,46	20,34	52,51	50,31
6	464	348	458	368	556	592	55,47	65,61	53,17	61,43	41,84	37,95
7	396	310	272	170	520	522	62,00	69,37	72,19	82,18	45,61	45,28
8	386	270	334	222	462	392	62,96	73,32	65,85	76,73	51,67	58,91
9	274	278	246	642	570	474	73,70	72,53	74,85	32,70	40,38	50,31
10	320	250	606	304	282	426	69,29	75,30	38,04	68,13	70,50	55,35
11	254	602	474	476	418	612	75,62	40,51	51,53	50,10	56,28	35,85
12	346	318	328	350	536	506	66,79	68,58	66,46	63,31	43,93	46,96
13	392	424	428	272	344	806	62,38	58,10	56,24	71,49	64,02	15,51
14	790	622	278	270	670	444	24,18	38,54	71,57	71,70	29,92	53,46
15	220	314	320	376	614	454	78,89	68,97	67,28	60,59	35,77	52,41
16	458	470	574	536	458	462	56,05	53,56	41,31	43,82	52,09	51,57
17	576	422	878	556	490	596	44,72	58,30	10,22	41,72	48,74	37,53
18	254	438	536	306	474	404	75,62	56,72	45,19	67,92	50,42	57,65
19	388	464	352	234	450	630	62,76	54,15	64,01	75,47	52,93	33,96
MÉDIA	410,00	397,68	421,16	386,63	457,26	521,79	60,65	60,70	56,94	59,47	52,17	45,31

Tabela C18 - Eficiência de remoção de SDF relativa aos efluentes dos reatores R1; R2; R3; R4; R5 e R6, obtida durante o ensaio de biodegradabilidade do efluente flotado da indústria Têxtil CAFI

Tempo de operação (dias)	Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/L)						% Remoção					
	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)	Bruto (R1)	O ₃ (R2)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2 (R3)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4 (R4)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6 (R5)	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8 (R6)
afluente	14548	14000	13986	13956	13910	13874	0	0	0	0	0	0
1	9016	8544	9056	8830	8750	8422	38,03	38,97	35,25	36,73	37,10	39,30
2	9932	9526	9822	9788	9622	9738	31,73	31,96	29,77	29,87	30,83	29,81
3	10498	9926	9752	9550	10166	10118	27,84	29,10	30,27	31,57	26,92	27,07
4	10348	10478	10770	10364	10482	9986	28,87	25,16	22,99	25,74	24,64	28,02
5	10780	10526	11100	10670	10676	10638	25,90	24,81	20,63	23,55	23,25	23,32
6	11738	11354	11488	11034	11306	11566	19,32	18,90	17,86	20,94	18,72	16,64
7	12386	12406	11034	11720	12574	12080	14,86	11,39	21,11	16,02	9,60	12,93
8	11806	12402	12536	12284	12286	12168	18,85	11,41	10,37	11,98	11,68	12,30
9	12794	13070	12050	12358	12744	13064	12,06	6,64	13,84	11,45	8,38	5,84
10	13296	12874	12344	12730	12994	12742	8,61	8,04	11,74	8,78	6,59	8,16
11	13610	13404	12894	13212	13252	12754	6,45	4,26	7,81	5,33	4,73	8,07
12	12758	12036	11426	11540	11648	11234	12,30	14,03	18,30	17,31	16,26	19,03
13	12250	11868	11338	11504	11916	11516	15,80	15,23	18,93	17,57	14,34	17,00
14	11882	11876	12138	12144	11848	11920	18,33	15,17	13,21	12,98	14,82	14,08
15	12656	11892	12478	12366	12268	12396	13,01	15,06	10,78	11,39	11,80	10,65
16	13328	12792	12566	11954	12704	12854	8,39	8,63	10,15	14,35	8,67	7,35
17	13496	13782	12972	12886	13300	13326	7,23	1,56	7,25	7,67	4,39	3,95
18	13484	13438	13356	13142	13242	13284	7,31	4,01	4,50	5,83	4,80	4,25
19	14144	13824	13010	11310	13282	13808	2,78	1,26	6,98	18,96	4,51	0,48
MÉDIA	12115,89	11895,68	11691,05	11546,63	11845,26	11769,16	16,72	15,03	16,41	17,26	14,84	15,17

ANEXO D

Resultados da Etapa 6 - Ensaio de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3
do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Tabela D1 - Produção total do gerador de ozônio e das dosagens aplicadas de ozônio em cada câmara de contato (I, II e III), referentes aos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos para os ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Câmara de contato I

Tempo de aplicação (min)	Produção vol consumido $Na_2S_2O_3$	"off-gas" vol consumido $Na_2S_2O_3$	Produção (g/h)	"off-gas" (g/h)	Produção Total (g/h)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)
1	0,75	0	0,14	0	0,14	2,25
2,5	2	0	0,14	0	0,14	6,0
5	3	0	0,11	0	0,11	9,0
7,5	4,25	0	0,10	0	0,10	12,75
10	5,3	0	0,10	0	0,10	15,90

Câmara de contato II

Tempo de aplicação (min)	Produção vol consumido $Na_2S_2O_3$	"off-gas" vol consumido $Na_2S_2O_3$	Produção (g/h)	"off-gas" (g/h)	Produção Total (g/h)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)
1	1	0	0,18	0	0,18	3
2,5	1,85	0	0,13	0	0,13	5,55
5	2,75	0	0,10	0	0,10	8,25
7,5	4,25	0	0,10	0	0,10	12,75
10	4,6	0	0,08	0	0,08	13,8

Câmara de contato III

Tempo de aplicação (min)	Produção vol consumido $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	"off-gas" vol consumido $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Produção (g/h)	"off-gas" (g/h)	Produção Total (g/h)	Dosagem aplicada O_3 (mg/L)
1	0,85	0	0,15	0	0,15	2,55
2,5	1,85	0	0,13	0	0,13	5,55
5	2	0	0,07	0	0,07	6,0
7,5	2,75	0	0,07	0	0,07	8,25
10	4	0	0,07	0	0,07	12,0

Tabela D2 - Determinação de "off-gas" ozônio das câmaras de contato I, II e III, referentes aos tempos de aplicação de ozônio estabelecidos nos ensaios de oxidação com O_3 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Câmara de contato I - ensaios de oxidação com O_3

Tempo de aplicação (min)	"off-gas" vol consumido $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	"off-gas" (g/h)	"off-gas" (g/h)	Dosagem "off-gas" O_3 (mg/L)
1	0	0	0	0
2,5	0,5	0,036	0,036	1,5
5	1	0,036	0,036	3,0
7,5	2,5	0,060	0,060	7,5
10	3,5	0,063	0,063	10,5

Câmara de contato II - ensaios de oxidação com $H_2O_2/O_3 - 0,2$

Tempo de aplicação (min)	"off-gas" vol consumido $Na_2S_2O_3$	"off-gas" (g/h)	Dosagem "off-gas" O_3 (mg/L)
1	0	0	0
2,5	0,7	0,0504	2,1
5	1,2	0,0432	3,6
7,5	3	0,072	9,0
10	3,5	0,063	10,5

Câmara de contato III - ensaios de oxidação com $H_2O_2/O_3 - 0,4$

Tempo de aplicação (min)	"off-gas" vol consumido $Na_2S_2O_3$	"off-gas" (g/h)	Dosagem "off-gas" O_3 (mg/L)
1	0	0	0
2,5	0,6	0,0432	1,8
5	0,9	0,0324	2,7
7,5	1,6	0,0384	4,8
10	2	0,0360	6,0

Câmara de contato I - ensaios de oxidação com $H_2O_2/O_3 - 0,6$

Tempo de aplicação (min)	"off-gas" vol consumido $Na_2S_2O_3$	"off-gas" (g/h)	Dosagem OFF-Gás O_3 (mg/L)
1	0	0	0
2,5	0,7	0,0504	2,1
5	0,7	0,0252	2,1
7,5	2	0,048	6
10	3,5	0,063	10,5

Câmara de contato II - ensaios de oxidação com $H_2O_2/O_3 - 0,8$

Tempo de aplicação (min)	"off-gas" vol consumido $Na_2S_2O_3$	"off-gas" (g/h)	Dosagem "off-gas" O_3 (mg/L)
1	0	0	0
2,5	0,5	0,036	1,5
5	2	0,072	6,0
7,5	3	0,072	9,0
10	4	0,072	12,0

Tabela D3 - Eficiência de remoção de DQO referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Tempo aplicação (min)	DQO (mg/L)				% Remoção					
	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$
0	110	110	110	110	110	0	0	0	0	0
1	102	100	100	98	93	7,27	9,09	9,09	10,91	15,45
2,5	98	96	95	95	90	10,91	12,73	13,64	13,64	18,18
5	93	84	82	80	79	15,45	23,64	25,45	27,27	28,18
7,5	90	80	79	79	70	18,18	27,27	28,18	28,18	36,36
10	86	78	76	75	68	21,82	29,09	30,91	31,82	38,18

Tabela D4 - Eficiência de remoção de Cor Verdadeira referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Tempo aplicação (min)	Cor Verdadeira (UC)				% Remoção					
	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$
0	132	132	132	132	132	0	0	0	0	0
1	118	116	112	110	108	10,61	12,12	15,15	16,67	18,18
2,5	98	96	95	92	90	25,76	27,27	28,03	30,30	31,82
5	88	86	85	83	81	33,33	34,85	35,61	37,12	38,64
7,5	85	83	82	81	80	35,61	37,12	37,88	38,64	39,39
10	80	78	76	75	72	39,39	40,91	42,42	43,18	45,45

Tabela D5 - Eficiência de remoção de ST, STV e STF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAPI

Tempo aplicação (min)	Sólidos Totais (mg/L)						% Remoção					
	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$		
0	570	570	570	570	570	0	0	0	0	0		
1	538	532	532	528,67	530	5,61	6,67	6,67	7,25	7,02		
2,5	530	526	522	520	520	7,02	7,72	8,42	8,77	8,77		
5	508	512	492	502	490	10,88	10,18	13,68	11,93	14,04		
7,5	488	480	476	472	472	14,39	15,79	16,49	17,19	17,19		
10	481,67	476	472	468	466	15,50	16,49	17,19	17,89	18,25		

Tempo aplicação (min)	Sólidos Totais Voláteis (mg/L)						% Remoção					
	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$		
0	260	260	260	260	260	0	0	0	0	0		
1	236	232	234	222	221	9,23	10,77	10,00	14,62	15,00		
2,5	230	224	220	216	212	11,54	13,85	15,38	16,92	18,46		
5	218	212	208	200	196	16,15	18,46	20,00	23,08	24,62		
7,5	198	196	202,3	198	192	23,85	24,62	22,19	23,85	26,15		
10	196	195	192	186	180	24,62	25,00	26,15	28,46	30,77		

Tempo aplicação (min)	Sólidos Fixos (mg/L)						% Remoção					
	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$		
0	310	310	310	310	310	0	0	0	0	0		
1	302	300	298	306,67	309	2,58	3,23	3,87	1,07	0,32		
2,5	300	302	302	304	308	3,23	2,58	2,58	1,94	0,65		
5	290	300	284	302	294	6,45	3,23	8,39	2,58	5,16		
7,5	290	284	273,7	274	280	6,45	8,39	11,71	11,61	9,68		
10	285,67	281	280	282	286	7,85	9,35	9,68	9,03	7,74		

Tabela D6 - Eficiência de remoção de SST, SSV e SSF referente aos ensaios de oxidação com O₃ e H₂O₂/O₃ do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Tempo aplicação (min)	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)						% Remoção			
	O ₃	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8	O ₃	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8
0	33	33	33	33	33	0	0	0	0	0
1	32	31,67	32	32	31,8	3,03	4,03	3,03	3,03	3,64
2,5	31	30,7	30,2	30	30	6,06	6,97	8,48	9,09	9,09
5	30,67	29,6	29,67	29,67	28	7,06	10,30	10,09	10,09	15,15
7,5	30	29	29	28,67	27,67	9,09	12,12	12,12	13,12	16,15
10	30	28,8	28	28	27,3	9,09	12,73	15,15	15,15	17,27

Tempo aplicação (min)	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)						% Remoção			
	O ₃	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8	O ₃	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8
0	21	21	21	21	21	0	0	0	0	0
1	20,2	20	20,3	20	19,86	3,81	4,76	3,33	4,76	5,43
2,5	19,2	19	19,3	19	18,6	8,57	9,52	8,10	9,52	11,43
5	19,3	18,67	18,7	18,3	17,2	8,10	11,10	10,95	12,86	18,10
7,5	19	18	18	18	17	9,52	14,29	14,29	14,29	19,05
10	18,6	17,7	17,3	17	16,6	11,43	15,71	17,62	19,05	20,95

Tempo aplicação (min)	Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)						% Remoção			
	O ₃	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8	O ₃	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,2	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,4	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,6	H ₂ O ₂ /O ₃ =0,8
0	12	12	12	12	12	0	0	0	0	0
1	11,8	11,67	11,7	12	11,94	1,67	2,75	2,50	0,00	0,50
2,5	11,8	11,7	10,9	11	11,4	1,67	2,50	9,17	8,33	5,00
5	11,37	10,93	10,97	11,37	10,8	5,25	8,92	8,58	5,25	10,00
7,5	11	11	11	10,67	10,67	8,33	8,33	8,33	11,08	11,08
10	11,4	11,1	10,7	11	10,7	5,00	7,50	10,83	8,33	10,83

Tabela D7 - Eficiência de remoção de SDT, SDV e SDF referente aos ensaios de oxidação com O_3 e H_2O_2/O_3 do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI

Tempo aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)						% Remoção					
	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$		
0	537	537	537	537	537	0	0	0	0	0		
1	506	500,33	500	496,67	498	5,77	6,83	6,89	7,51	7,26		
2,5	499	495,3	491,8	490	490	7,08	7,77	8,42	8,75	8,75		
5	477,33	482,4	462,33	472,33	462	11,11	10,17	13,91	12,04	13,97		
7,5	458	451	447	443,33	444,33	14,71	16,01	16,76	17,44	17,26		
10	451,67	447,2	444	440	438,7	15,89	16,72	17,32	18,06	18,31		

Tempo aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/L)						% Remoção					
	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$		
0	239	239	239	239	239	0	0	0	0	0		
1	215,8	212	213,7	202	201,14	9,71	11,30	10,59	15,48	15,84		
2,5	210,8	205	200,7	197	193,4	11,80	14,23	16,03	17,57	19,08		
5	198,7	193,33	189,3	181,7	178,8	16,86	19,11	20,79	23,97	25,19		
7,5	179	178	184,3	180	175	25,10	25,52	22,89	24,69	26,78		
10	177,4	177,3	174,7	169	163,4	25,77	25,82	26,90	29,29	31,63		

Tempo aplicação (min)	Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/L)						% Remoção					
	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$	O_3	$H_2O_2/O_3=0,2$	$H_2O_2/O_3=0,4$	$H_2O_2/O_3=0,6$	$H_2O_2/O_3=0,8$		
0	298	298	298	298	298	0	0	0	0	0		
1	290,2	288,33	286,3	294,67	296,86	2,62	3,24	3,93	1,12	0,38		
2,5	288,2	290,3	291,1	293	296,6	3,29	2,58	2,32	1,68	0,47		
5	278,63	289,07	273,03	290,63	283,2	6,50	3,00	8,38	2,47	4,97		
7,5	279	273	262,7	263,33	269,33	6,38	8,39	11,85	11,63	9,62		
10	274,27	269,9	269,3	271	275,3	7,96	9,43	9,63	9,06	7,62		

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-LAYLA, M.A & AL-RAWI, S.M. (1988). Impact of mosul textile factory effluents on Tigris river water quality. *Environmental Science Health*, v.23, n.6, p.559-568.

BANAT, I. M.; NIGMAN, P.; SINGH, D. & MARCHANT, R. (1996). Microbial decolorization of textile - dye - containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 217-227.

† BELTRÁN, F.J.; GONZÁLES, M.; GONZÁLES, J.F. (1997). Industrial Wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 31, n.10, p. 2405-2414.

BESZEDITS, S. (1980). Ozonation to decolor textile effluents. *American Dyestuff Reporter*, v.69, n.4, p. 37-40.

† BOWERS, A .R.; CHO, S.H.; SING, A . (1991). Chemical Oxidation of Aromatic Compounds: Comparison of H₂O₂, KMnO₄ and O₃ for toxicity reduction and improvements in biodegradability. In: ECKENFULDER, W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. *Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*. Technomic Publishing. p.11-25.

† BRAILE, P.M. & CAVALCANTI, J.E.W. (1993). *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*. São Paulo, CETESB, 764p.

BRANCO, S.M. (1986). *Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária*. São Paulo, CETESB, 3 ed., 616p.

BRESAOLA, R. (1983). *Tratamento físico-químico de despejos líquidos de uma indústria têxtil*. São Carlos-SP, 81p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

BROCK, T.D. et al (1994). *Biology of microorganisms*. Prentice Hall, 7ª edição, 909p.

BROWN, D.; HITZ, H. R. & SCHEFER, L. (1981). The assessment of the possible inhibitory effect of dyestuff on aerobic wastewater bacteria. Experience with a screening test. *Chemosphere*, v.10, p. 245-261.

X BULL, A. R.; ZEFF, D.J. (1991). Hydrogen Peroxide in Advanced Processes for Treatment of Industrial Process and Contaminated Groundwater. In: ECKENFULDER, W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. *Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*. Technomic Publishing. p.26-36.

CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. (1995). *Informe Técnico Sobre Minimización de Residuos en la Industria Textil*. OPS/ CEPIS/PUB96. n.14, 52p.

CETESB (1987). *Guia de coleta de preservação de amostras de água*. São Paulo, CETESB, 1ª edição, 150p.

CETESB (1989). *Microbiologia de Lodos Ativados*. São Paulo, CETESB, 23p.

CETESB (1991). *Nota Técnica sobre Tecnologia de corante - indústria têxtil - NT 22*. São Paulo, CETESB.

CHURCHLEY, J.H. (1994). Removal of dyewaste colour from sewage effluent - the use of a full scale ozone plant. *Water Science Technology*, v. 30, n.03, p. 275-284.

COLETTI, F.J.(1997). *Pós-Tratamento por Lodos Ativados de efluentes de um reator anaeróbico compartimentado no tratamento de esgoto sanitário*. São Carlos-SP, v.I, 169p. Mestrado (Dissertação) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CROOK, J. (1993). Critérios de qualidade da água para reuso. In: *Revista da Sabesp*, n.174, p.10-18.

- X DE LUCA, S. J. (1991). Alternativas de controle da poluição. In: PORTO, R. L. et al *Hidrologia Ambiental*. ABRH/edusp. v.3, p.299-347..
- EIKELBOOM, I.D.H. & BUIJSEN, H.J.J. (1994). *Microscopic sludge investigation manual*. TNO Research Institute for Environmental Hygiene. p. 71.
- X EUL, W; SCHERER, G; HELMLING, O . (1991). Practical Applications of Hydrogen Peroxide for Wastewater Treatment. In: ECKENFULDER, W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. *Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*. Technomic Publishing. p.68-77.
- Y ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1988). Waste minimization opportunity; assesment manual. Cincinnati, EPA. 102p.
- FACCIOLI, H. (1984). Poluição das águas provocada pela descarga de Tinturarias. *Química Têxtil*, n.5, p. 38-42.
- X FREEMAN, H. editor (1990). *Hazardous waste minimization*. McGraw-Hill, Singapore.
- GÄHR, F.; HERMANUTZ, F.; OPERMANN, W. (1994). Ozonation - an important technique to comply with new german laws for textile wastewater treatment. *Water Science Technology*, v.3, p.255-263.
- GERMIRLI, F.; TÜNAY, O; ORHON, D. (1990). An overview of the textile industry in Turkey - pollution profiles and treatability characteristics. *Water Science Technology*. v.22, n.9, p.265-274.
- X GRAEDEL, T (1997). Industrial Ecology: Definition and Implementation. In: SOCOLOW, R. H. et al. ed. *Industrial Ecology and Global Change*. Cambridge University. Cap 1, p 23-43.
- GRAU, P. (1991). Textile industry wastewaters treatment. *Water Science Technology*, v.24, n.1, p.92 -103.

GRAVELET-BLONDIN, L.R.; BARCLAY, S.J.; CARLIELL, C.M.; BUCKLEY, C.A. (1997). Management of water resources in South Africa with respect to the Textile Industry. *Water Science Technology*, v.36, n.2-3, p. 303-310.

GREEN, M.J.; SOKOL, C. (1985). Using ozone to decolorize dyeing plant wastewater. *American Dyestuff Reporter*, v. 74, n.4, p. 50 -52.

X GULYAS, H.; BISMARCK, V.; HEMMERLING, L. (1995). Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide. *Water Science Technology*, v.32, n.7, p. 127-134.

X GULYAS, H. (1997). Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, v.36, n.2, p.9-16.

X HODSON, C.O. (1995). Industrial Wastewater: No Room for Afterthoughts. *Pollution Engineering*. p. 28-31, outubro.

X HOIGNÉ, J.; BADER, H. (1983) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I. *Water Research*, v.17, p.173-183.

JENKINS, D. et al. (1993). *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming*. Lewis Publishers, 2ª edição.

X KARRER, N.J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. (1997). Applicability test for combined biological - chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Water Research*, v. 3, n.5, p.1013-1020.

KERMER, W. D. (1988). Textilabwasser -eine bestand sautnahme, Gesetze - analytik - Reinigung. *Melliand Textilberichte*, n. 8, p. 586-590.

KROGH, O.; HOG, J. (1976) Regeneration and reuse of textile wastewater from pre-treatments. *Program Water Technology*, v. 8, n.2/3, p. 89-103.

- X LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BINK, D.R. (1991). *Ozone in Water Treatment: Application and engineering*. Lewis Publishers. 569 p.
- LARANJEIRA FILHO, B.A. (1989). *Estudo comparativo de reatores de lodos ativados em escala de laboratório*. São Carlos-SP. 126p. Mestrado (Dissertação) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LIAKOU, S.; KORNAROS, M.; LYBERATOS, G. (1997). Pretreatment of azo dyes using ozone. *Water Science Technology*, v.36, n.2/3, p.155-163.
- LIN, S.H.; LIN, C. M. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Water Research*, v.27, n.12, p.1743-1748.
- X LIN, S.H.; YEH, K. (1993). Looking to treat wastewater? Try ozone. *Chemical Engineering*, v.100, n.5, p.112-116, maio.
- LIN, S.H.; LIU, W.Y. (1994). Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, v.120, n.2, p. 437-447.
- LIN, S.H.; CHEN, M.L. (1996). Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water. Research*, v.31, n.4, p.868-876.
- LONGO, A. (1987). Sistemas de tratamento de águas residuais têxteis. *Química Têxtil*, n.19, p.36-41, julho.
- MADONI, P. (1994). A sludge index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. *Water Research*, v.28, n.1, p.67-75.
- X MAIA, R. F. N. (1997). Água para o Desenvolvimento Sustentável. *Água em Revista*. n.9, p. 21-28, nov.
- X MASSCHELEIN, W. (1982). *Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment*. New York, ed Wiley, 324p.



- MATTEO, M.L. (1992). *Influência da pré-ozonização na coagulação - floculação utilizando o cloreto férrico como coagulante*. Campinas-SP. v.I. Dissertação (Mestrado) - Univeridade de Campinas.
- MATOS, S. V. (1997). *Proposta de minimização de resíduos sólidos industriais: estudo de caso com areia de fundição*. São Carlos-SP. 107p. Mestrado (Dissertação) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MERICO, L.F.K. (1996). *Introdução à Economia Ecológica*. Blumenau, Editora da FURB.
- METCALF & EDDY (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. Nova York, McGraw-Hill. 3 edição, 1334 p.
- NAMBOODRI, C.G.; PERKINS, W.S & WALSH, W.K. (1994). Decolorizing Dyes with chlorine and ozone: part I. *American Dyestuff Reporter*, v. 83, n.3, p.17-22.
- NAMBOODRI, C.G.; PERKINS, W.S & WALSH, W.K. (1994). Decolorizing Dyes with chlorine and ozonone: part II. *American Dyestuff Reporter*, v. 83, n. 4, p.17 -26.
- X NARKINS, N & SCHINEIDER-ROTEL, M. (1980). Evaluation of ozone induced biodegradability of wastewater treatment plant effluent. *Water Research*, v.14, n.8, p. 929-939.
- NEWTON, J. (1990). *Setting up a waste minimization program*. Pollution Engineering, abril, p. 75-80.
- X NEMEROW, N. L. (1971). *Liquid waste of industry - theories, practices and treatment*. Syracuse University, Addison -Wesley Publishing Company, Inc.
- ODENDAAL, P.E. (1991). Recent advances in water reuse research in South Africa. *Water Science Technology*, v. 23, n.10, p. 2061-2071.
- OHLWEILER, A.O. (1974). *Química analítica quantitativa*. Livros técnicos e científicos. v.2., 1ª edição, 664p.

- OLIVEIRA, C. A. A. (1998). *Programa de prevenção da poluição industrial: estudo de caso no processo de acabamento de metais de uma indústria*. São Carlos-SP. 152p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PAGANINI, G. A. (1993). *Estudo sobre o tratamento de efluentes líquidos de uma indústria têxtil*. São Carlos-SP, 164p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- X PORTO, M.A; BRANCO, S.M.; LUCA, S.J.(1991). Caracterização da Qualidade da Água. In: PORTO, R. L. et al. *Hidrologia Ambiental*. ABRH/edusp. v.3, p.27-65.
- X POVINELLI, J; MATHEUS, C.E. & FRAGIÁCOMO, P.(1989). Aclimação de um resíduo industrial. *DAE*. v.48, n. 154, p. 24 - 28.
- POVINELLI, J. & PETRUCCELLI, G.F. (1993). Remoção de matéria orgânica no processo de lodos ativados: estudo das flutuações da DQO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 17, Natal, (1993), Anais. Rio de Janeiro, ABES.
- X RICE, R.G. (1980). Ozone for the treatment of hazardous materials. *Aiche symposium series*, v.77, n.209, p.79-83.
- X RICE, R.G.; BROWNING, M.E. (1981). *Ozone of treatment of industrial wastewater*. Noyes Data Corporation, New Jersey, USA. p. 370.
- RICHARDSON, M. L. (1988). Discharged responsibilities. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.105, n.54, p.2, jan.
- RIGONI-STERM, S.; SZPYRKOWICZ, L.; ZILIO-GRANDI, F. (1996). Treatment of silk and lycra printing wastewaters with the objective of water reuse. *Water Science Technology*, v.33, n.8, p.95 -104.

- ROTH, J.A . (1991). Design of Completely Mixed Ozonation Reactors. In: In: ECKENFULDER, W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. *Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*. Technomic Publishing. p.114-129.
- SANTOS, M.L.F. (1984). *Influência da Estrutura do Floco dse um Sistema de Lodos Ativados*. São Carlos-SP, 365p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- X SCHRÖDER, H. Fr. (1996). Non-biodegradable wastewater compounds treated by ozone or ozone/uv-conversion monitoring by substance-specific analysis and biotoxicity testing. *Water Science Technology*, v.33 n.6, p.331-338.
- SENS, M.L.; MELO, L.C.; LAPLANCHE, A. (1997). Efeito da pré-ozonização sobre a geração de lodo em processos físico-químicos de estações de tratamento de efluentes têxteis. In: 19^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. *Anais*. p.361-369.
- SILVA , G. A. & TARALLI, G. (1996). Meio Ambiente, Segurança de Processos e a Formação do Engenheiro Químico. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v.16, n.1, p.4-7.
- SOTELO, J.L. et al. (1989). Henry's law constant for the ozone-water system. *Water Research*, v.23, n.10, p.1239-1246,
- STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1985). APHA. Washington D.C., American Publications. Health Association. 16^a edição, 1268p.
- STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1992). APHA. Washington D. C., American Publications Health Association. 17^a edição.

STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1995). *APHA*. Washington D. C., American Publications Health Association. 19ª edição.

TÜNAY, O. et al (1996). Color removal from textile wastewaters. *Water Science and Technology*. v.34, n.11, p. 9-16.

TZITZI, M.; VARYENAS, D.V.; LIBERATOS, G. (1994). Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone. *Water Science and Technology*. v.29, n.9, p. 151-160.

VIEIRA, I.C. & FATIBELLO, O. (1998). Flow injection spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using a crude of zucchini (*Cucurbita pepo*) as a source of peroxidase. *The Analyst*, v.123, p. 1809 - 1812.

VOGEL, A. I. (1981). *Análise inorgânica quantitativa*. Guanabara dois, 4ª edição, 690 p.

VON SPERLING, M. (1997). *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. UFMG-Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, v.2.

YU, Y.H.; HU, S.T. (1994). Preoxidation of chlorophenolic wastewaters for their subsequent biological treatment. *Water Science and Technology*. v.29, n.9, p. 313 - 320.

APÊNDICE I

Fotografias do gerador de ozônio, do efluente flotado e do efluente final tratado pela ETE da indústria Têxtil CAFI



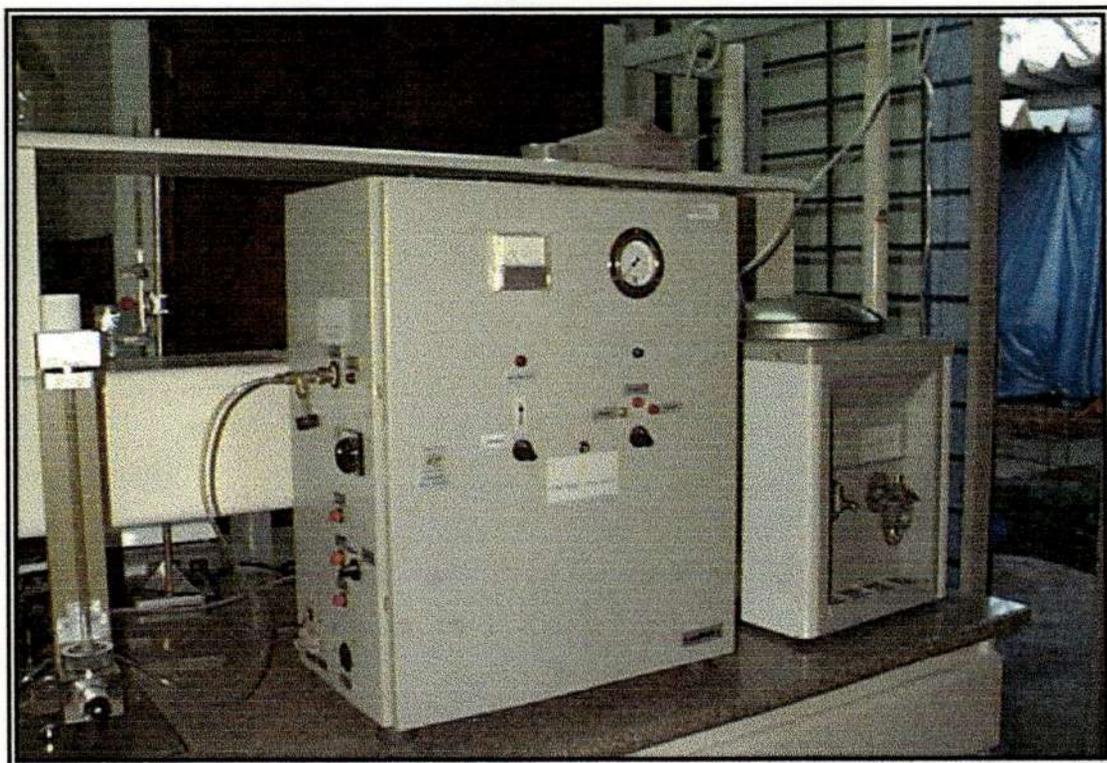
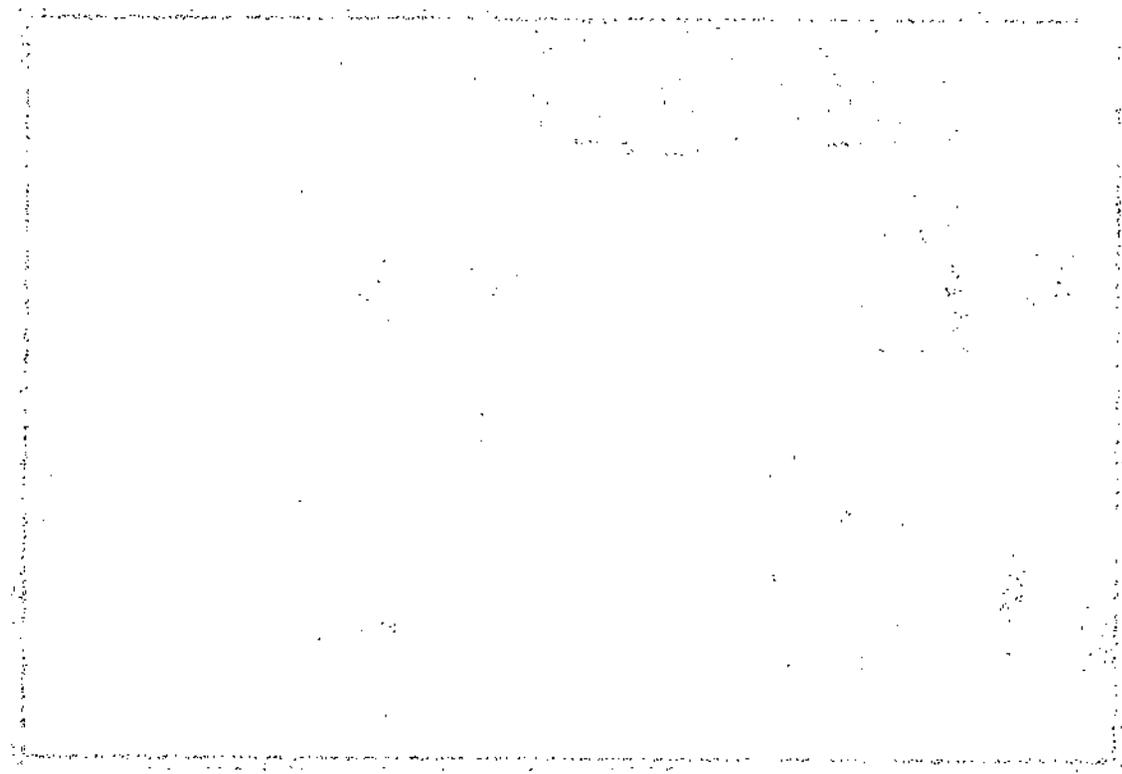


Figura 01 - Fotografia do gerador de ozônio e do sistema de refrigeração.



Handwritten mark or signature.

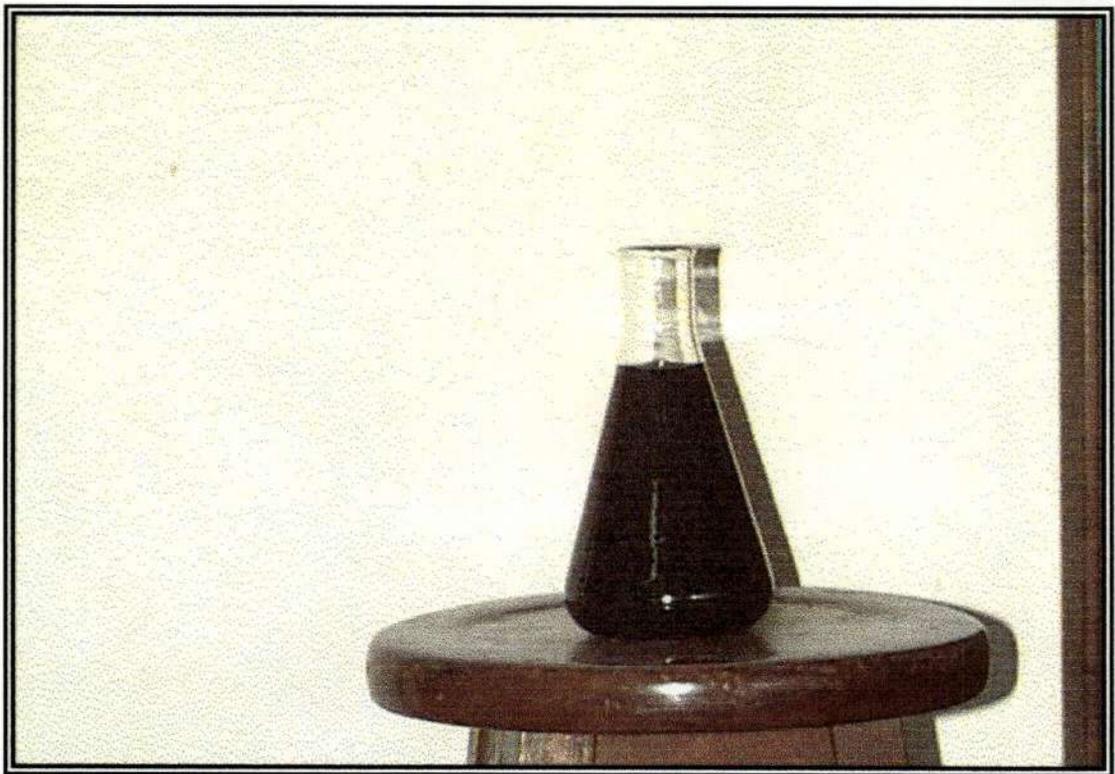


Figura 02 - Fotografia do efluente coletado na saída do flotador da indústria Têxtil CAFI

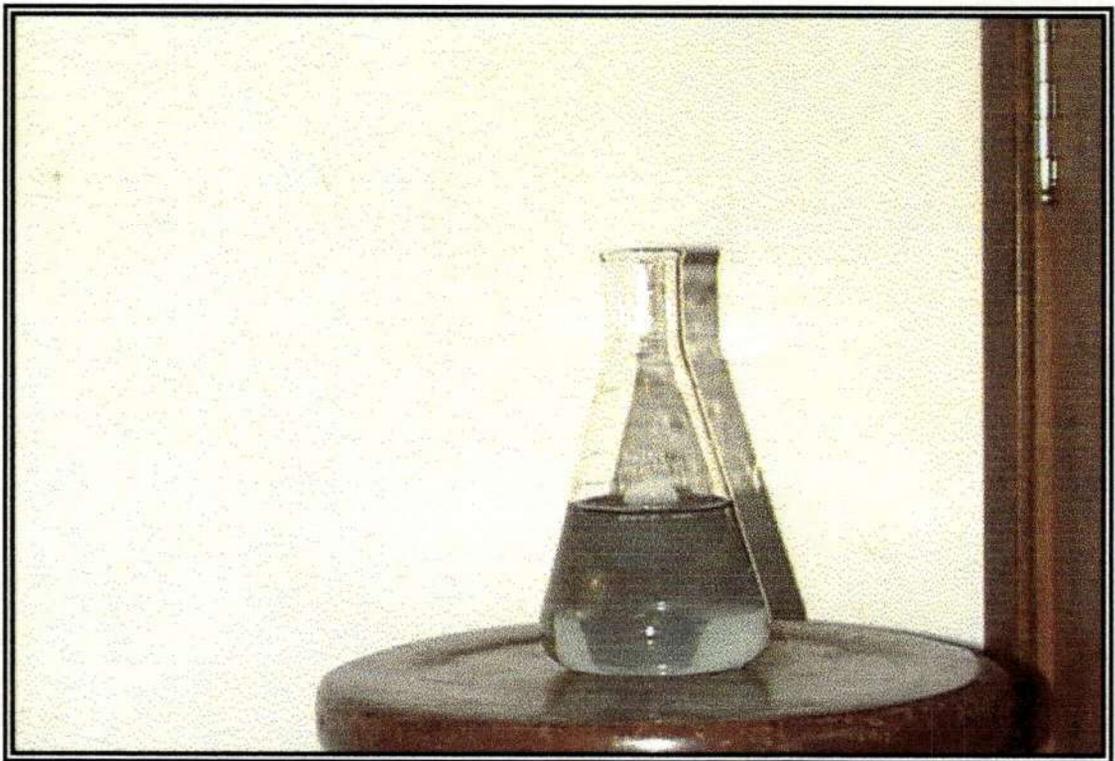
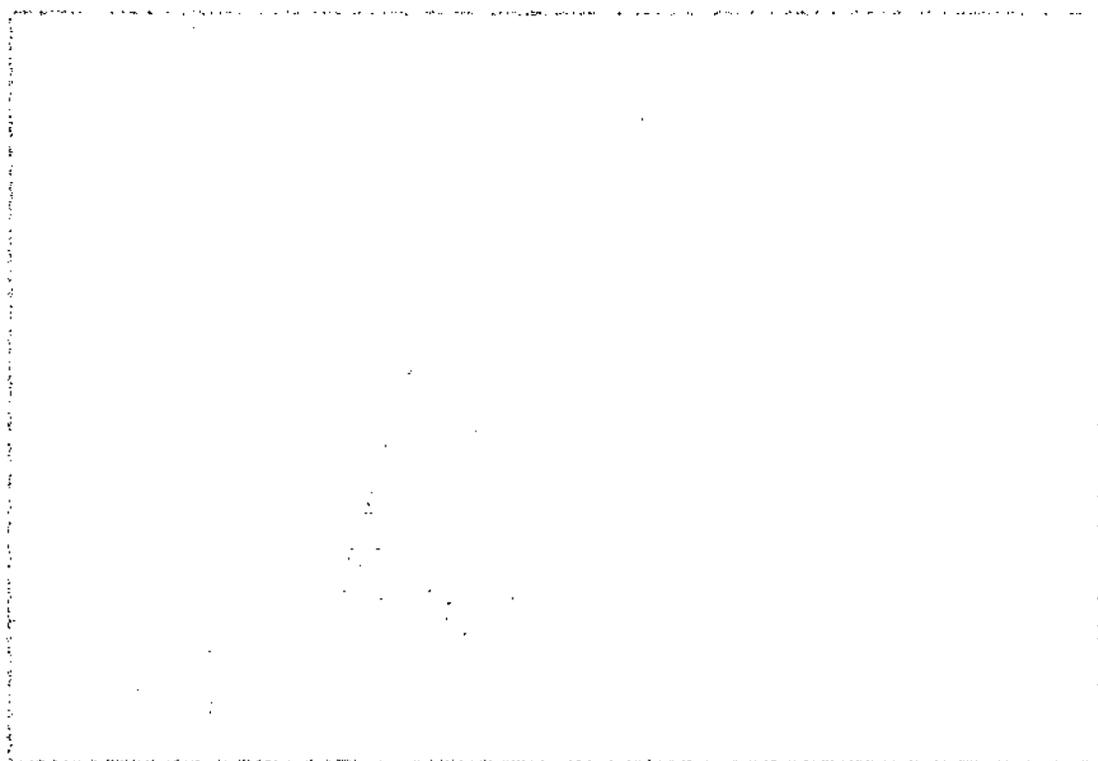


Figura 03 - Fotografia do efluente coletado na saída do tratamento biológico da indústria Têxtil CAFI.



APÊNDICE II

Fotografias dos microrganismos presentes nos reatores durante o ensaio de biodegradabilidade

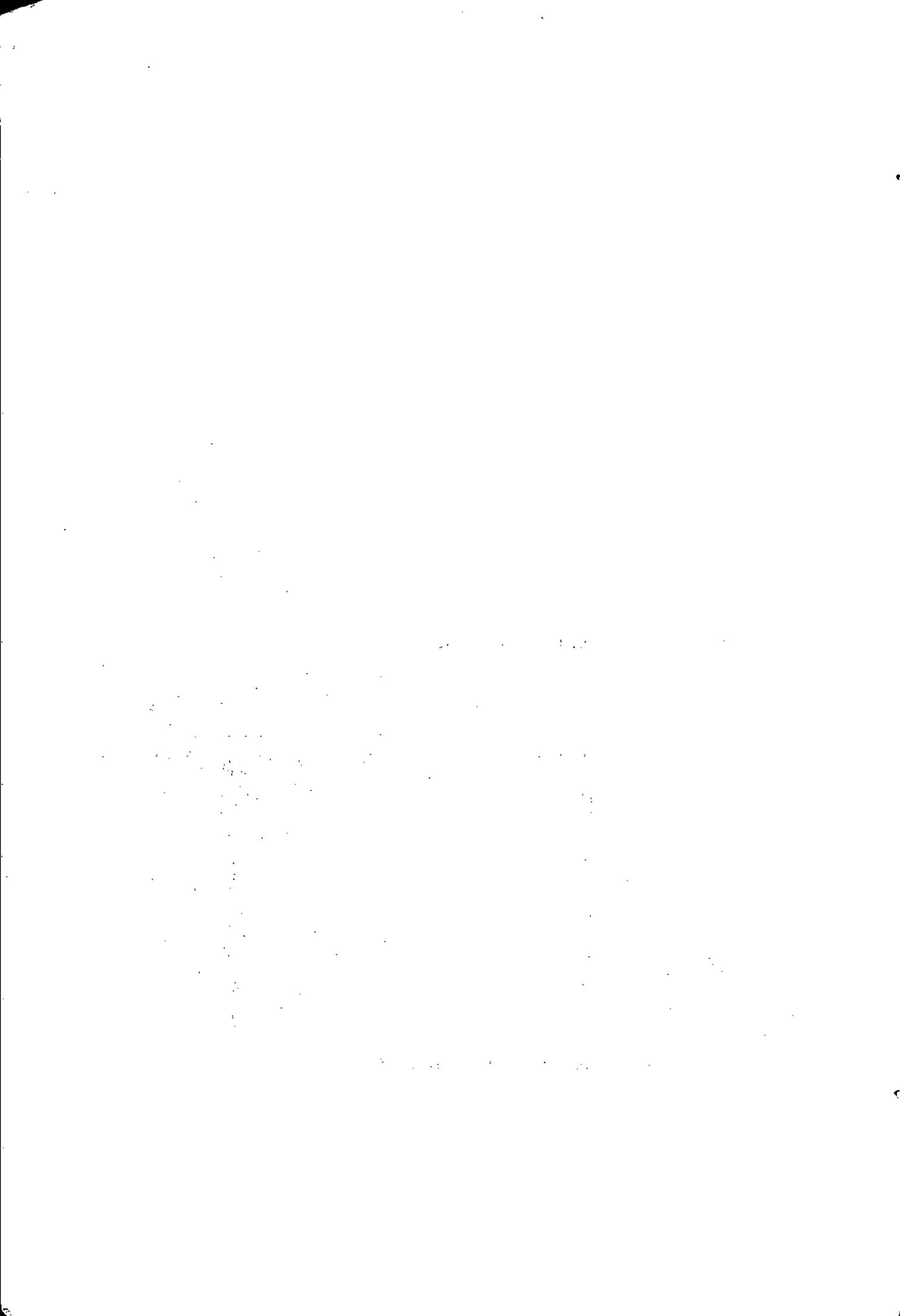




Figura 01 – Aspecto geral do lodo da Faber-Castell



Figura 02 – Aspecto geral do lodo da indústria Têxtil CAFI

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support informed decision-making.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in modern data management. It discusses how advanced software solutions can streamline data collection, storage, and analysis, thereby improving efficiency and accuracy.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data security and privacy. It stresses the importance of implementing robust security measures to protect sensitive information from unauthorized access and breaches.

5. The fifth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It reiterates the importance of a data-driven approach and the need for continuous improvement in data management practices.

6. The sixth part of the document provides a detailed overview of the data collection process, including the identification of data sources, the design of data collection instruments, and the implementation of data collection procedures. It also discusses the importance of ensuring the reliability and validity of the collected data.

7. The seventh part of the document discusses the various methods used for data analysis, including descriptive statistics, inferential statistics, and regression analysis. It highlights the need for appropriate statistical techniques to be used based on the nature of the data and the research objectives.

8. The eighth part of the document focuses on the interpretation and communication of data analysis results. It emphasizes the importance of presenting the results in a clear and concise manner, using appropriate visual aids such as charts and graphs to enhance the understanding of the data.

9. The ninth part of the document discusses the ethical considerations surrounding data collection and analysis. It highlights the need for transparency, informed consent, and the protection of individual privacy throughout the entire data management process.

10. The tenth part of the document concludes by providing a final summary of the key points discussed in the document. It reiterates the importance of a systematic and ethical approach to data management and the potential benefits of a data-driven organization.

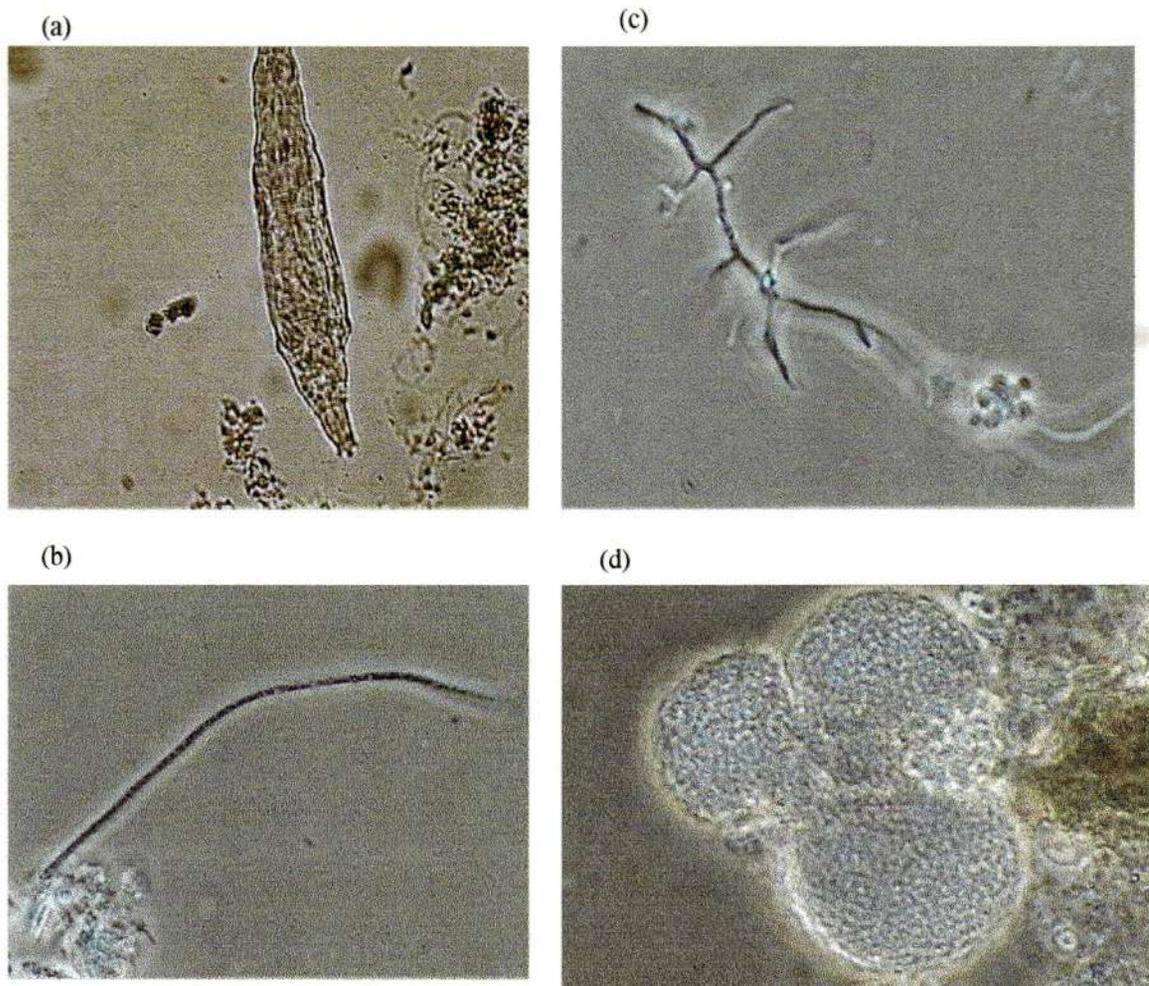


Figura 03 – (a) Rotífero; (b) *Thiotrix*; (c) *Nocardia*; (d) organismos zoogleais ,encontrados nos reatores R1 a R6 durante o ensaio de biodegradabilidade.

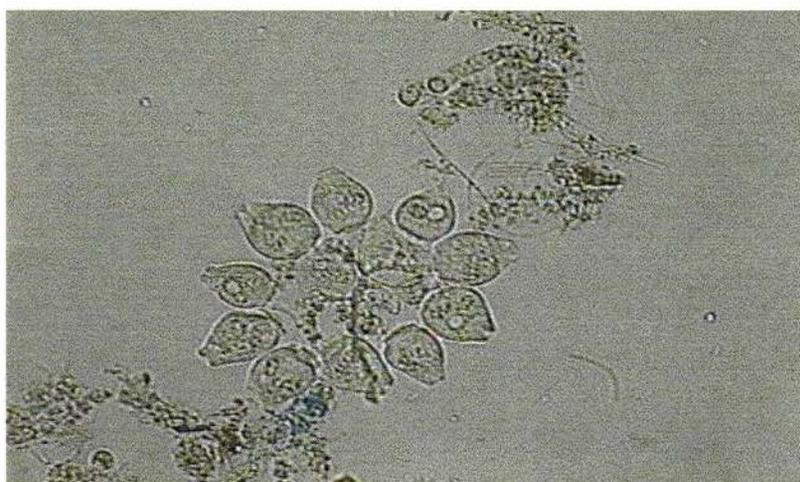


Figura 04 – ciliado fixo presente no reator R1 encontrado no 1^o dia de operação

1948

...

...

...

...



Figura 05 – Aspecto geral do lodo dos reatores R3 a R6 no 10^o dia de operação. Lodo com flocos desagregados, com bactérias filamentosas dispersas, bactérias em suspensão e flagelados.

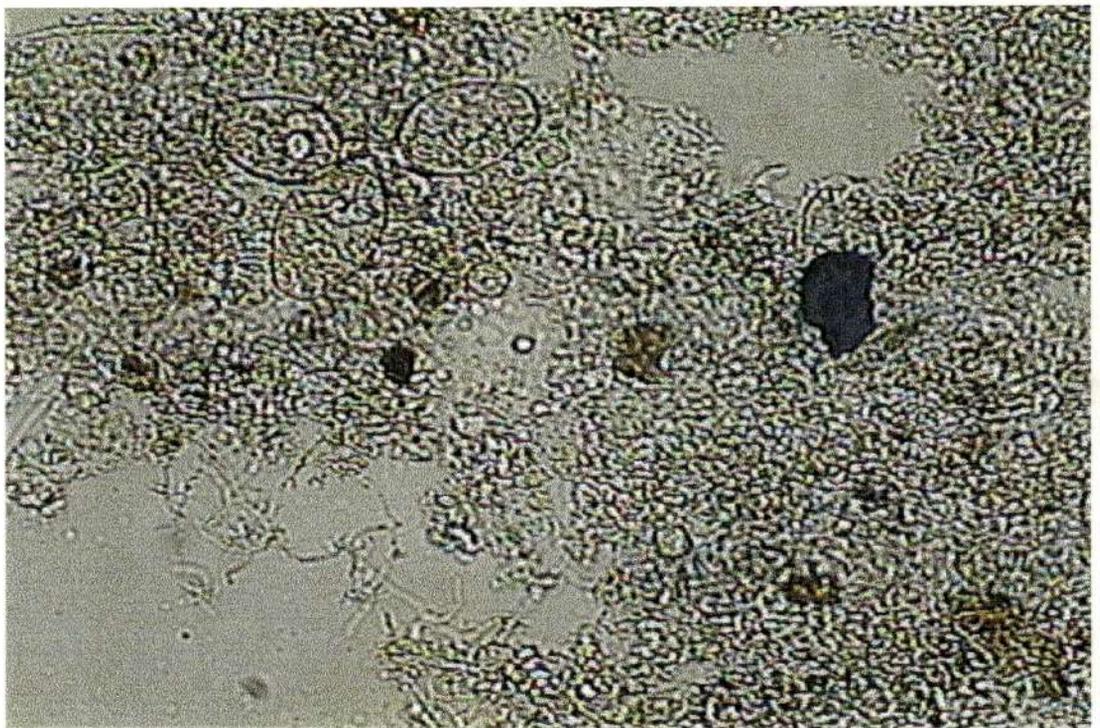


Figura 06 – Aspecto geral do lodo dos reatores R3 a R6 no 1^o e 17^o dia de operação, e de R1 e R2 durante todo o ensaio de biodegradabilidade. Lodo com flocos compactos, com cílios fixos, bactérias filamentosas formando o esqueleto dos flocos e flagelados.

