

Determinação da cinética de ozonização de efluente têxtil na remoção de cor e matéria orgânica

Determination of the ozonization kinetics of a textile effluent in the removal of color removal and organic matter

Jéssica Luiza Bueno Trevizani¹, Karina Querne de Carvalho¹,
Fernando Hermes Passig², Gilson Junior Schiavon³,
Izadora Consalter Pereira¹, Flávia Vieira da Silva-Medeiros⁴

¹ Laboratório de Saneamento - DACOC/UTFPR CEP: 81.280-340, Curitiba, Paraná, Brasil.

² Laboratório de Tratamento de Água Residuária - DAQBI/UTFPR, CEP: 81.280-340, Curitiba, Paraná, Brasil.

³ Departamento Acadêmico de Engenharia Eletrônica - DAEE/UTFPR, CEP: 87301-899, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

⁴ Núcleo de Pesquisa em Engenharia Ambiental - DAAMB/UTFPR, CEP: 87.301-899, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

e-mail: jlbtrevizani@gmail.com, kaquerne@utfpr.edu.br, fhpassig@utfpr.edu.br, gilsonschiavon@utfpr.edu.br, iza.consalter@hotmail.com, flaviav@utfpr.edu.br

RESUMO

A oxidação do afluente e efluente têxtil foi feita em batelada durante 5 e 2 h, respectivamente. A geração de ozônio utilizada foi de aproximadamente $1085,25 \text{ mgO}_3 \text{ h}^{-1}$ com vazão de ar de 8 L min^{-1} . Foram determinados os seguintes parâmetros físico-químicos: temperatura, pH, turbidez, condutividade, cor verdadeira, alcalinidade a bicarbonato, ácidos voláteis, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos. A eficiência de remoção de cor tanto para o efluente (bruto) quanto para o afluente (tratado na indústria) foi significativa com média de 85% e 90%, respectivamente. A constante cinética de 2ª ordem se ajustou melhor aos resultados dos parâmetros cor e DQO. Na ozonização do afluente industrial e análise da remoção de cor, a maior constante cinética (k_2) obtida foi de $0,0015 \text{ UPC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e a maior velocidade de remoção (r) foi de 392 UPC min^{-1} entre 60 e 120 minutos de tratamento. Já no tratamento do efluente o maior k_2 foi de $0,0404 \text{ UPC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e o maior r foi de $5.834 \text{ UPC min}^{-1}$ nos primeiros 15 minutos de tratamento. Para DQO a maior constante cinética (k_2) na ozonização do afluente industrial foi de $0,0015 \text{ mgDQO}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e a maior velocidade de remoção (r) foi de $19,2 \text{ min}^{-1}$ na primeira hora de tratamento. Na ozonização do efluente o maior (k_2) foi de $0,0445 \text{ UPC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ com maior r de $233,9 \text{ UPC min}^{-1}$. Em geral a velocidade de remoção sempre foi maior para cor verdadeira do que DQO, com $r = 1932,25 \text{ min}^{-1}$ e $177,43 \text{ min}^{-1}$ para efluente e afluente, respectivamente.

Palavras-chave: cor. DQO. ozônio. indústria têxtil. cinética de oxidação.

ABSTRACT

The oxidation of the tributary and textile effluent was done in batch for 5 and 2 h, respectively. The ozone generation used was approximately $1085.25 \text{ mgO}_3 \text{ h}^{-1}$ with air flowrate of 8 L min^{-1} . The following physical-chemical parameters were determined: temperature, pH, turbidity, conductivity, true color, bicarbonate alkalinity, volatile acids, chemical oxygen demand (COD), total solids, suspended solids and dissolved solids. The color removal efficiency for both effluent (raw) and the effluent (treated in the industry) was significant with an average of 85% and 90%, respectively. The kinetic constant of the second order was better adjusted to the results of the parameters color and COD. In the ozonation of the industrial affluent and color removal analysis, the highest kinetic constant (k_2) obtained was $0.0015 \text{ UPC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and the highest removal rate (r) was 392 UPC min^{-1} between 60 and 120 minutes of treatment. In the effluent treatment, the highest k_2 was $0.0404 \text{ UPC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and the highest r was $5,834 \text{ min}^{-1}$ in the first 15 minutes of treatment. For COD the highest kinetic constant (k_2) in the ozonation of the industrial tributary was $0.0015 \text{ mgCOD}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and the highest removal rate (r) was 19.2 min^{-1} in the first hour of treatment. In the ozonation of the effluent the highest (k_2) was 0.0445 min^{-1} with the highest r of $233.9 \text{ UPC min}^{-1}$. In general the removal velocity was always higher

for true color than COD, with $r = 1932.25 \text{ min}^{-1}$ and 177.43 min^{-1} for effluent and effluent, respectively.

Keywords: color. COD. ozone. textile industry. kinetics of oxidation.

1. INTRODUÇÃO

Os principais setores consumidores de água são agrícola e industrial, sendo o setor têxtil um dos que apresentam elevada relação de volume de água consumido por volume de material têxtil processado. Para Hart (1994) [1] a relação de água consumida varia de 80 a 170 L kg^{-1} no tingimento de fios acrílicos e nylon e de 80 a 160 L kg^{-1} para malha de algodão. Garg *et al.* (2004) [2] afirmam que são utilizados cerca de 1000 L de água para cada 100 kg de roupa processada em uma indústria de tingimento têxtil. Segundo Guaratini e Zanoni (2000) [3], deste montante cerca de 10% a 20% são perdidos durante o processo e liberados no ambiente.

Os efluentes têxteis apresentam características bastante peculiares que dependem do tipo de processamento e da fibra processada que, por sua vez, vai determinar os tipos de corantes e produtos químicos utilizados [4]. Os processos têxteis que geram a maior parte dos efluentes são tinturaria, estampagem e acabamento. Cada etapa do processo de tingimento requer sucessivas lavagens que representam de 60% a 90% do consumo de água total, acarretando na geração de mistura complexa de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, que são posteriormente liberadas durante as várias operações industriais [5,6].

Um dos principais problemas encontrados no tratamento de efluentes têxteis é a remoção dos corantes da água, pois estes, além de causar impacto estético, podem ser tóxicos para os organismos aquáticos e trazer riscos à saúde humana. [2,7].

O ozônio tem-se mostrado oxidante mais efetivo do que o cloro na remoção de corantes e da matéria orgânica, tendo como principal vantagem a não geração de lodo. Em um primeiro momento, a ozonização é empregada principalmente para quebrar as moléculas dos corantes, de forma que um pré-tratamento com ozônio é um método promissor de oxidação destes poluentes transformando-os em degradáveis [8].

Dentro deste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética da ozonização, bem como determinar a velocidade de reação da remoção de cor e DQO do efluente têxtil de uma tinturaria.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Efluente Têxtil

O efluente têxtil foi coletado de uma tinturaria localizada no município de Goioerê, Paraná. Nesta indústria, o tratamento do efluente é realizado em uma estação de tratamento (ETE) composta por gradeamento e tanque de equalização (tratamento preliminar), seguido de sistema de lodos ativados com aeração prolongada (tanque de aeração e decantador) (tratamento secundário) e este de etapa de coagulação (tratamento terciário). Na Figura 1 é apresentado um fluxograma da ETE da indústria com indicação dos pontos de coleta do efluente têxtil usado neste trabalho.



Figura 1: Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da indústria de tinturaria e os pontos de coleta do efluente.

2.2 Aparato experimental

A geração de ozônio foi feita pelo processo corona que consiste em uma descarga elétrica de alta tensão em um tubo de *inox* que é chamado reator de ozônio. Dentro do reator existem dois tubos de aço *inox*, um no qual é aplicada uma alta tensão juntamente com o fluxo de ar e outro com tensão de 0 volts. Esta diferença faz com que os elétrons se desloquem da maior para a menor tensão e neste deslocamento são rompidas as ligações duplas do O_2 gerando dois átomos de oxigênio (O). Estes átomos, por sua vez, se unem a outras moléculas de O_2 formando a molécula de ozônio (O_3).

O aparato utilizado no tratamento consiste de um gerador de ozônio interligado por meio de tubulações a uma cuba em vidro com capacidade de 10 L para acondicionamento do efluente têxtil (Figura 2).

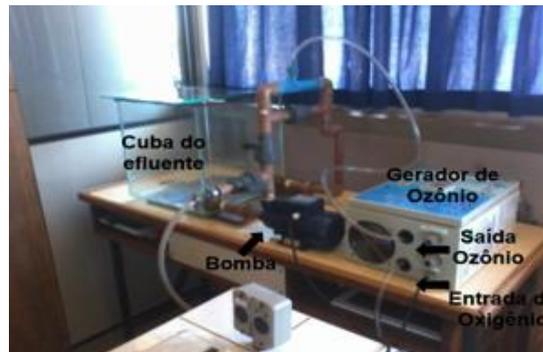


Figura 2: Aparato experimental utilizado no tratamento do efluente têxtil.

Foi feita variação da vazão de ar em 3, 6, 8, 9, 12 e 15 L min⁻¹. Para medir a geração de ozônio no equipamento em cada uma das vazões de ar avaliadas foram realizados ensaios em duplicata pelo método iodométrico (método 2350E), por meio de titulação indireta, de acordo com procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012) [9].

2.3 Monitoramento do sistema

A caracterização do efluente têxtil gerado na tinturaria foi realizada por meio de determinações dos parâmetros físico-químicos temperatura, pH, turbidez, condutividade elétrica, cor verdadeira, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos foram realizadas durante o processo de ozonização de acordo com metodologias descritas no [9] em quatro campanhas de amostragem temporal. Os parâmetros alcalinidade a bicarbonato e concentração de ácidos voláteis foram determinados de acordo com metodologias reportadas por Dillalo e Albertson (1961) [10] e Ripley *et al.* (1986) [11], respectivamente.

Amostras do efluente têxtil coletado à jusante do tanque de equalização (ponto 1), sem tratamento (afluente), foram submetidas à ozonização durante 5 h. Neste período foram realizadas determinações da cor verdadeira a cada 15 min, temperatura, pH, turbidez e condutividade elétrica a cada 30 min e da DQO a cada uma hora.

Para determinação da cor verdadeira as amostras foram centrifugadas em centrífuga marca TWISTER 12T) durante 2 min à velocidade de 3000 rpm. As determinações de alcalinidade a bicarbonato e de concentração de ácidos voláteis, sólidos totais, sólidos suspensos totais e sólidos dissolvidos totais foram feitas no início e no fim do processo de ozonização.

Amostras do efluente têxtil coletadas na calha Parshall (ponto 2) foram ozonizadas durante duas horas para determinação dos mesmos parâmetros físico-químicos das amostras coletadas no ponto 1.

2.4 Cinética de Ozonização

A cinética de ozonização foi avaliada com base nos resultados da remoção do corante e DQO do efluente têxtil de uma tinturaria.

Foram utilizados os modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem para a previsão das constantes cinéticas de ozonização e analisado qual delas se ajustou melhor aos resultados de amostragem temporal dos parâmetros cor e DQO.

Para determinação da constante cinética de 1^a ordem foi utilizada a Equação 1.

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = -k_1(t - t_0) \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

k_1 = Constante de velocidade de primeira ordem (h⁻¹);

C_A = cor final (UPC);

C_{A0} = cor inicial (UPC);

t = Tempo final (min);

t_0 = Tempo inicial (min).

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

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 (t - t_0) \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

k_2 = Constante de velocidade de segunda ordem (h^{-1});

C_A = cor final (UPC);

C_{A0} = cor inicial (UPC);

t = Tempo final (min);

t_0 = Tempo inicial (min).

A partir do modelo cinético de melhor ajuste, foi possível estabelecer uma estimativa das concentrações oxidadas em determinado tempo de ozonização, com validade dentro do período estudado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Geração de ozônio

A partir dos resultados experimentais foi possível verificar a produção média de ozônio para cada vazão de ar (Figura 3).

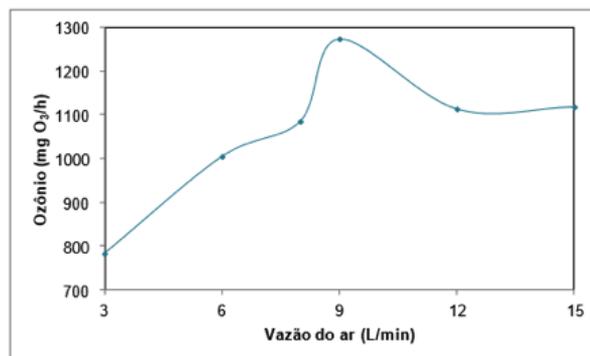


Figura 3: Geração de ozônio ($\text{mgO}_3 \text{ h}^{-1}$) para as diferentes vazões de ar (L min^{-1}) pré-determinadas.

Pela Figura 3 é possível notar que a produção de ozônio aumentou com o aumento da vazão de ar até 9 L min^{-1} , com valores mínimo e máximo de $783,25 \text{ mgO}_3 \text{ h}^{-1}$ e $1274,5 \text{ mgO}_3 \text{ h}^{-1}$, respectivamente.

Outros autores reportaram geração de ozônio na literatura, tais como Pasqualini (2010) [12] que obteve geração máxima de ozônio de aproximadamente $5370 \text{ mgO}_3 \text{ h}^{-1}$ para vazão de ar de 96 L min^{-1} e Silva *et al.* (2009) [4] que notaram produção máxima de $16.000 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ com vazão de ar variável de 5 a 20 L min^{-1} em um gerador em escala de laboratório. Para as vazões de ar de 12 L min^{-1} e 15 L min^{-1} , as produções de ozônio foram similares a $1113,55$ e $1118,25 \text{ mgO}_3 \text{ h}^{-1}$ e inferiores àquelas verificadas para vazão de ar de 9 L min^{-1} . Este fato pode estar relacionado à limitação do gerador para produção do ozônio, pois mesmo com o aumento da vazão não produziu mais do que $1264,5 \text{ mgO}_3 \text{ h}^{-1}$.

Com o compressor foi possível medir a vazão do gerador que se manteve em 8 L min^{-1} , e desta forma foi verificada produção de ozônio de $1085,25 \text{ mgO}_3 \text{ h}^{-1}$ no tratamento do efluente bruto (ponto 1).

3.2 Monitoramento do afluente industrial durante a ozonização

Na Figura 4 podem ser observadas as variações temporais de temperatura, pH, turbidez, condutividade, cor verdadeira e DQO que foram analisados com relação ao tempo exposto ao ozônio durante a ozonização do afluente da indústria.

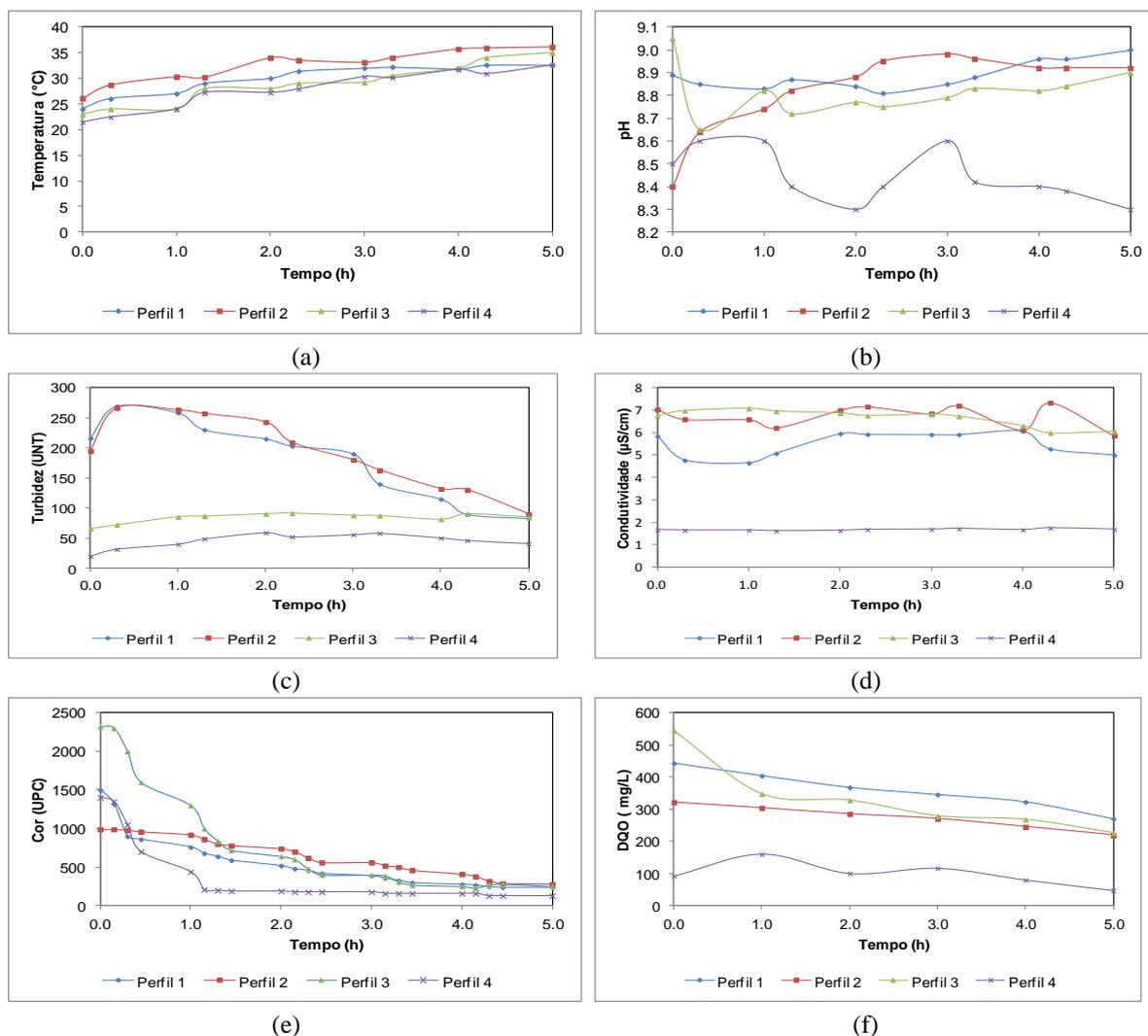


Figura 4: Resultados dos perfis de amostragem temporal de 5 h do afluente (entrada da indústria): a) temperatura, b) pH, c) turbidez, d) condutividade, e) cor verdadeira e f) DQO.

Os valores de temperatura para os quatro perfis tiveram comportamento similar e aumentaram de acordo com o tempo de exposição ao ozônio. Este aumento da temperatura pode estar relacionado com o aquecimento da bomba pela qual o afluente passa continuamente (Figura 4a).

Os resultados do pH mostraram tendência à estabilização nos 4 perfis realizados e mantiveram-se na faixa de 8,31 a 9,1 durante a ozonização (Figura 4b). O mesmo comportamento foi observado por Faria *et al.* (2005) [13] que não obtiveram variação de pH considerável, mantido em aproximadamente 6,4 durante o processo de ozonização. Mesmo com pH constante, Mahmoud (2006) [14] afirmou que aparentemente o processo de ozonização pode vir a ter melhores resultados se o pH for ajustado continuamente durante a exposição ao ozônio ou se o meio for tamponado.

Pela Figura 4c é possível observar turbidez inicial superior a 190 UNT para os perfis 1 e 2, com diminuição de 62% e 54%, respectivamente. Nos perfis 3 e 4 foi verificado aumento da turbidez inicial de 66 UNT em 28% e de 20 UNT em 50% durante à exposição do efluente ao ozônio. A partir dos resultados obtidos pode-se observar que a turbidez inicial é um fator limitante na eficiência de remoção, de forma que se a turbidez for menor que 70 UNT não ocorre remoção, mas sim aumento, tendendo à estabilização. O aumento da turbidez após certo tempo de ozonização também foi notado por Faria *et al.* (2005) [13] que atribuíram este aumento (aproximadamente 4%) à mineralização da matéria orgânica após 15 min de exposição de água bruta ao ozônio à concentração de 0,6 mg L⁻¹.

Na Figura 4d pode ser notada significativa eficiência na remoção de cor com média de 85% nos perfis de amostragem.

Somensi *et al.* (2005) [15] obtiveram eficiência de remoção de cor de aproximadamente 61% ao tratar efluente têxtil com gerador de ozônio marca OZ 20 - ECONOTO (ProMinent Brasil Ltda) alimentado

com ar e com capacidade de produção de $20 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ por 4 horas, menor do que o obtido neste trabalho. Selçuk *et al.* (2006) [16] reportaram eficiências de remoção de cor variando de 86% a 96% com ozonização de efluente têxtil. Momenti (2006) [17] verificou eficiências de remoção de cor de 97%, 40% e 80% em efluente do processo de branqueamento da polpa celulósica com pH igual a 3,0, 8,0 e 10,0, respectivamente, por processo de ozonização.

Neste trabalho foi obtida eficiência de remoção de DQO média de 46% nos quatro perfis, com valor mínimo de 32% e máximo de 58%. No perfil 3 foi notada eficiência de remoção de aproximadamente 45%, sendo este o melhor resultado obtido para o tratamento do efluente têxtil. Valores similares foram reportados por Selçuk *et al.* (2006) [16] na faixa de 33% a 39% para efluente têxtil tratado pelo processo de ozonização. Pasqualini (2010) [12] obteve maior eficiência máxima de remoção para lixiviado bruto tratado por ozônio de aproximadamente 40%.

Neste trabalho pode-se notar que a cor verdadeira apresentou melhor eficiência média de remoção (84%) comparada àquela obtida para DQO (46%). Saia e Daniel (2000) [18] também verificaram maior eficiência na remoção de cor (de 4% a 30%) em relação à DQO (de 2% a 25%), tanto nos ensaios de oxidação com O_3 quanto nos ensaios com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, sendo a remoção crescente até o tempo de aplicação de ozônio de 10 min em ambos os ensaios. Na Tabela 1 podem ser observados os valores médios obtidos na caracterização do afluente têxtil (entrada na ETE) e efluente ozonizado nas campanhas de amostragem temporal.

Tabela 1: Valores da caracterização físico-química do afluente bruto (entrada da ETE) e ozonizado.

| Parâmetros | Afluente Bruto | | | | | Afluente Ozonizado | | | |
|---|----------------|-------|------|------|------|--------------------|------|------|------|
| | N | X | DP | Máx | Mín | X | DP | Máx | Mín |
| T (°C) | 44 | 24 | 2 | 26 | 21 | 34 | 2 | 36 | 31 |
| pH | 44 | 8,8 | 0,3 | 9,1 | 8,4 | 8,8 | 0,3 | 9,0 | 8,3 |
| Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | 44 | 5,3 | 2,5 | 7,0 | 1,7 | 4,6 | 2,0 | 6,0 | 1,7 |
| Turbidez (UNT) | 44 | 124 | 96 | 216 | 20 | 75 | 22 | 87 | 41 |
| E (%) | - | - | - | - | - | 39 | - | - | - |
| Cor Verdadeira (UPC) | 84 | 1553 | 557 | 2320 | 990 | 220 | 61 | 260 | 130 |
| E (%) | - | - | - | - | - | 86 | - | - | - |
| Alc. a Bicarbonato ($\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) | 8 | 488 | 195 | 654 | 206 | 388 | 189 | 530 | 110 |
| Ácidos Voláteis (mgHAc L^{-1}) | 8 | 19 | 9 | 25 | 6 | 25 | 17 | 46 | 5 |
| DQO bruta (mg L^{-1}) | 24 | 350 | 213 | 597 | 92 | 191 | 98 | 270 | 48 |
| E (%) | - | - | - | - | - | 45 | - | - | - |
| Sólidos Totais (mg L^{-1}) | 8 | 3246 | 1155 | 4584 | 1824 | 3140 | 1038 | 4266 | 1790 |
| E (%) | - | - | - | - | - | 3,3 | - | - | - |
| Sólidos Dissolvidos Totais (mg L^{-1}) | 8 | 3156 | 1125 | 4432 | 1754 | 3063 | 1032 | 4180 | 1716 |
| E (%) | - | - | - | - | - | 2,9 | - | - | - |
| SDT/ST | - | 0,972 | - | - | - | 0,975 | - | - | - |
| Sólidos Suspensos Totais (mg L^{-1}) | 8 | 90 | 42 | 152 | 60 | 77 | 11 | 86 | 62 |
| E (%) | - | - | - | - | - | 14 | - | - | - |
| SST/ST | - | 0,027 | - | - | - | 0,024 | - | - | - |

Legenda: N – número de amostras; X – valor médio; DP – desvio padrão; Máx - valor máximo; Mín - valor mínimo; E (%) – eficiência de remoção.

Pela Tabela 1 é possível notar aumento do valor médio da temperatura no decorrer do processo de ozonização, com temperaturas médias de 24 (2) °C (antes do ozônio) e de 34 (2) °C (após o ozônio). Este aumento de temperatura provavelmente pode estar associado ao processo de turbilhonamento do efluente durante o tratamento pelo ozônio, como já comentado anteriormente.

Não foram verificadas diferenças significativas nos valores médios de pH e de condutividade nas amostras durante à exposição ao ozônio, pois estes se mantiveram em 8,8 (0,3) e em 5,3 (2,5) $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 4,6 (2,0) $\mu\text{S cm}^{-1}$ antes e após o processo de ozonização, respectivamente.

Foi alcançada diminuição de aproximadamente 39% na turbidez do afluente bruto em relação ao tempo de exposição ao ozônio. Esta eficiência foi inferior àquela obtida por [5] de 96% em efluente têxtil com aplicação de ozônio.

De acordo com a Tabela 1 é possível notar que a cor verdadeira apresentou média de 1553 (557) UPC antes do processo de ozonização e média de 220 (61) UPC após o término do processo de ozonização, ou seja média de 86% na eficiência de remoção de cor nos perfis de amostragem temporal. Hassemmer e Sens (2002)

[5] notaram eficiência de remoção de cor de 97% com aplicação de ozônio em efluente têxtil e Sens *et al.* (1997) [20] de 92% com ozônio em efluente sintético.

Foi verificada redução média de 20% da alcalinidade a bicarbonato, com valores de 488 (195) mgCaCO₃ L⁻¹ para 388 (189) mgCaCO₃ L⁻¹ após a ozonização nas campanhas de amostragem temporal. As concentrações de ácidos voláteis resultaram em média de 19 (9) mgHAc L⁻¹ antes da ozonização e de 25 (17) mgHAc L⁻¹ após a ozonização.

A eficiência média de remoção de DQO foi de 45%, com valores mínimos de 92 e 597 mg L⁻¹ no afluente bruto e de 48 e 270 mg L⁻¹ no afluente ozonizado, respectivamente.

Foi verificada baixa remoção de sólidos totais de 3,3% com concentração inicial de 3246 (1155) mg L⁻¹ antes do processo de ozonização. Estes valores foram inferiores aos obtidos por [5] de 9% ao aplicarem ozônio com concentração de 7 mgO₃ L⁻¹ em efluente têxtil.

A concentração média de sólidos dissolvidos foi de aproximadamente 3156 (1125) mg L⁻¹ e de 3063 (1032) mg L⁻¹ antes e após a ozonização, respectivamente, com eficiência de remoção baixa de aproximadamente 2,9%. A eficiência de remoção dos sólidos suspensos resultou em 14%, ou seja, superior à remoção dos sólidos totais e dissolvidos.

3.3 Monitoramento do efluente industrial durante a ozonização

Na Figura 5 podem ser observados as variações temporais de temperatura, pH, turbidez, condutividade, cor verdadeira e DQO durante a ozonização do efluente (saída da indústria).

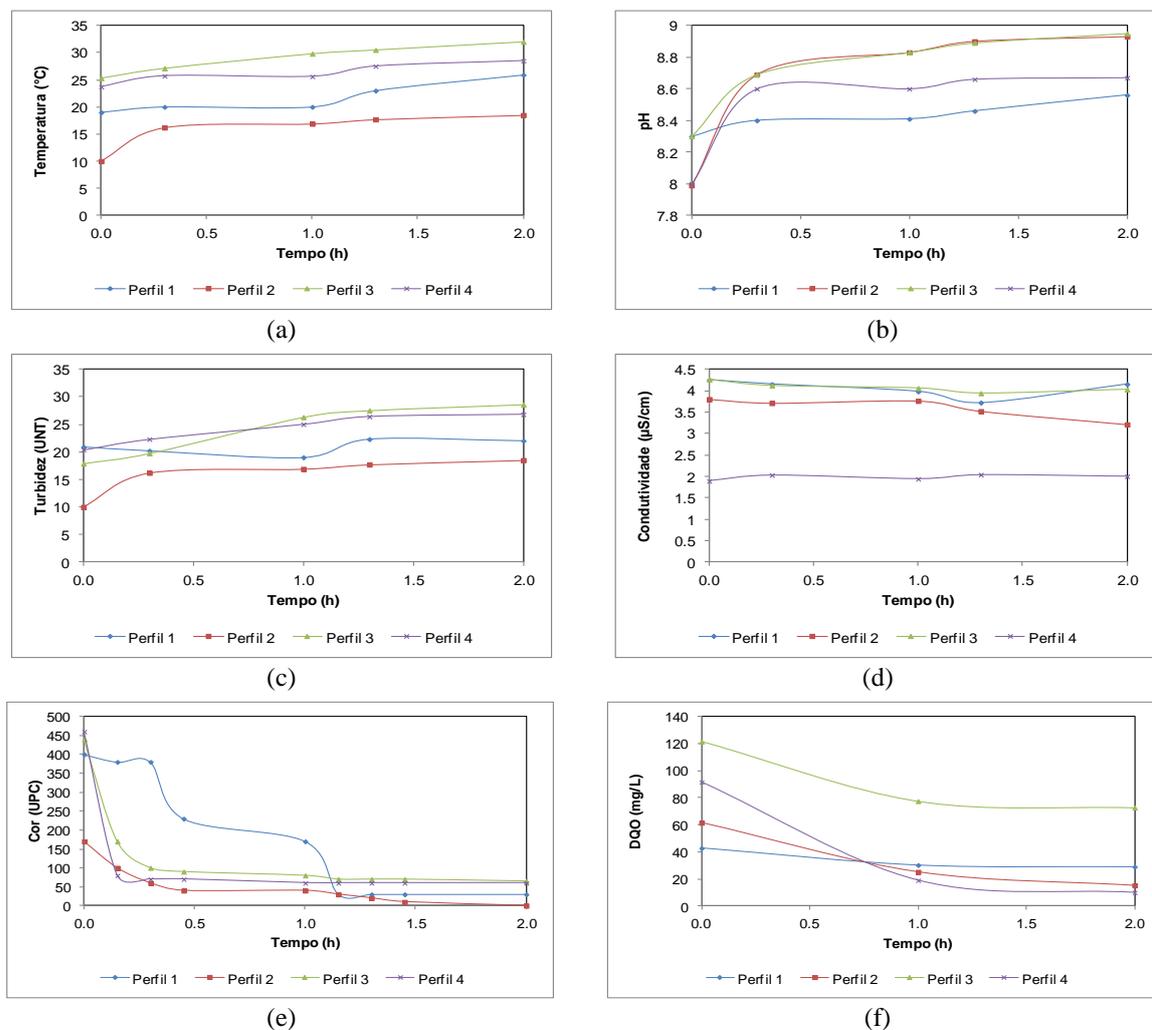


Figura 5: Resultados dos perfis de amostragem temporal de 2 h do efluente (saída da indústria): a) temperatura, b) pH, c) turbidez, d) condutividade, e) cor verdadeira e f) DQO.

Pela Figura 5a é possível notar aumento da temperatura com relação ao tempo de tratamento, ou seja, o mesmo comportamento observado no afluente.

Nas Figuras 5b e 5d pode ser observado que não ocorreu alteração significativa no comportamento do pH e da condutividade nos perfis de amostragem temporal durante a ozonização. Santana (2010) [20] reportou aumento da eficiência de remoção do corante têxtil de aproximadamente 56% em meio ácido quando comparado ao experimento em pH 10,0 com 5 min de tratamento. A autora afirma que para descoloração, o pH inicial alto é menos indicado. Para Pasqualini (2010) [12], o parâmetro condutividade também não apresentou variações expressivas durante os ensaios com ozônio.

Na Figura 5c pode ser notado aumento da turbidez durante o tempo de exposição ao ozônio nos perfis de amostragem temporal, com aumento de 5% no perfil 1, 46% no perfil 2, 38% no perfil 3 e 29% no perfil 4. A turbidez inicial nas amostras do efluente da indústria foi inferior a 70 UNT, o que indica este valor como fator limitante para remoção de turbidez pelo processo de ozonização.

Na Figura 5e pode ser observada remoção significativa de cor nos 4 perfis de amostragem temporal durante a ozonização com média de 90%. Para o perfil 4, a eficiência média de remoção foi de 87% nos primeiros 10 min de exposição ao ozônio, e se manteve constante com menor remoção após esse intervalo de tempo. Para o perfil 3, a eficiência de remoção foi mais significativa nos primeiros 30 min com aproximadamente 78% de remoção. Com uma hora e 15 minutos de ozonização foi observada remoção de 92% para o perfil 1 e de 100% para o perfil 2 com duas horas de tratamento.

Santana (2010) [20] obteve remoção de cor de 62% com o tempo de exposição ao ozônio de 5 min e de 99% com o tempo de exposição ao ozônio de 60 min. Pasqualini (2010) [12] reportou eficiência de remoção de cor nas maiores doses aplicadas de ozônio ($6 \text{ gO}_3 \text{ L}^{-1}$) de 91% em lixiviado bruto e de 98% em lixiviado pré-tratado. A autora obteve remoção de aproximadamente 70% da cor em 45 min de ozonização e de 90% com 3 h e 30 min. A remoção elevada de cor usando apenas O_3 foi reportada também por Wu *et al.* (2004) [21], Tizaoui e Grima (2006) [22] e Wang *et al.* (2006) [23].

O rio em que ocorre o despejo da indústria têxtil em questão não possui enquadramento definido, portanto adotou-se enquadramento classe II, com padrão de lançamento de 75 mgPt L^{-1} (CONAMA, 2005) [24]. Ao final do tratamento com ozônio, em todos os perfis, o parâmetro cor resultou inferior a este limite.

A remoção de DQO foi em média de 60% nos perfis de amostragem temporal, sendo os melhores resultados verificados nos perfis 2 e 4 com 75% e 90%, respectivamente. Nos demais perfis foi observado comportamento similar com menor remoção (média de 36%). Somensi *et al.* (2005) [15] reportou eficiência média de remoção de 22,5% para DQO em efluente têxtil com um gerador de ozônio com capacidade de produzir $20 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$. Tizaoui e Grima (2006) [22] obtiveram eficiência média de cerca de 27% na remoção de DQO para lixiviado bruto.

Na Tabela 2 podem ser observados os valores médios obtidos na caracterização do efluente têxtil tratado na indústria durante as três campanhas de amostragem temporal.

Tabela 2: Valores da caracterização físico-química do afluente bruto (entrada da ETE) e ozonizado.

| Parâmetros | Efluente ETE | | | | | Efluente ETE Ozonizado | | | |
|---|--------------|-------|-----|------|------|------------------------|-----|------|------|
| | N | X | DP | Máx | Mín | X | DP | Máx | Mín |
| T (°C) | 20 | 23 | 3 | 25 | 19 | 29 | 3 | 32 | 28 |
| pH | 20 | 8,2 | 0,2 | 8,3 | 8,0 | 8,8 | 0,2 | 9,0 | 8,6 |
| Turbidez (UNT) | 20 | 17 | 5 | 21 | 10 | 24 | 5 | 29 | 19 |
| Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | 20 | 2,8 | 1,1 | 4,3 | 3,8 | 3,4 | 1,0 | 4,3 | 3,2 |
| Cor Verdadeira (UPC) | 36 | 368 | 134 | 460 | 170 | 39 | 30 | 70 | 0 |
| E (%) | - | - | - | - | - | 90 | - | - | - |
| Alc. a Bicarbonato ($\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) | 8 | 377 | 83 | 428 | 253 | 292 | 152 | 414 | 98 |
| Ácidos Voláteis (mgHAc L^{-1}) | 8 | 12 | 10 | 24 | 1 | 10 | 8 | 21 | 2 |
| DQO bruta (mg L^{-1}) | 12 | 80 | 35 | 122 | 43 | 32 | 29 | 73 | 10 |
| E (%) | - | - | - | - | - | 60 | - | - | - |
| Sólidos Totais (mg L^{-1}) | 8 | 2068 | 290 | 2480 | 1844 | 2049 | 264 | 2410 | 1778 |
| E (%) | - | - | - | - | - | 0,91 | - | - | - |
| Sólidos Dissolvidos (mg L^{-1}) | 8 | 2033 | 283 | 2436 | 1828 | 2011 | 279 | 2376 | 1698 |
| SDT/ST | - | 0,983 | - | - | - | 0,981 | - | - | - |
| E (%) | - | - | - | - | - | 1,0 | - | - | - |
| Sólidos Suspensos (mg L^{-1}) | 8 | 35 | 14 | 46 | 16 | 38 | 30 | 80 | 10 |
| SST/ST | - | 0,016 | - | - | - | 0,018 | - | - | - |

Legenda: N – número de amostras; X – valor médio; DP – desvio padrão; Máx - valor máximo; Min - valor mínimo; E (%) – eficiência de remoção.

Pela Tabela 2 é possível notar que o valor médio obtido de temperatura apresentou aumento no decorrer do processo de ozonização, com temperatura média de 23 °C (antes do ozônio) e máxima de 29 °C (após o ozônio). Este aumento de temperatura provavelmente pode estar associado ao processo de turbilhonamento do efluente durante o tratamento pelo ozônio, como já comentado anteriormente.

Os valores médios de pH foram de 8,2 (0,2) e 8,8 (0,2) antes e após o processo de ozonização, respectivamente. Não foram verificadas diferenças significativas nos valores médios de pH e o mesmo foi observado para condutividade com variação de 2,8 (1,1) $\mu\text{S cm}^{-1}$ e de 3,4 (1,0) $\mu\text{S cm}^{-1}$ durante a exposição ao ozônio.

Para o efluente tratado obteve-se aumento de aproximadamente 30% na turbidez em relação ao tempo de exposição ao ozônio. Para Lin e Lin (1993) [25] a turbidez aumentou com o tempo de exposição ao ozônio, os autores afirmam que o turbilhonamento pode estar relacionado ao aumento de sólidos suspensos no decorrer do processo de ozonização.

De acordo com a Tabela 2 é possível notar que a cor verdadeira apresentou média de 368 UPC antes do processo de ozonização e de 39 UPC após o término do processo de ozonização, ou seja eficiência média de remoção de 90% nos perfis de amostragem temporal. Hassemer e Sens (2002) [5] obtiveram eficiência de remoção de cor de 97% com aplicação de ozônio em efluente têxtil e Sens *et al.* (1997) [19] de 92% com ozonização de efluente sintético.

Foi verificada redução média de 23% da alcalinidade a bicarbonato, com valores de 377 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para 292 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ após o a ozonização nas campanhas de amostragem temporal. As concentrações de ácidos voláteis resultaram em média de 11 mgHAc L^{-1} antes da ozonização e de 10 mgHAc L^{-1} após a ozonização. Esses valores de alcalinidade podem indicar capacidade de tamponamento no decorrer do processo de ozonização.

A eficiência média de remoção de DQO foi de 60% no efluente tratado, com concentração mínima de 43 mg L^{-1} e máxima de 73 mg L^{-1} .

A concentração média de sólidos totais resultou em 2068 mg L^{-1} e 2049 mg L^{-1} antes e após o processo de ozonização. Hassemer e Sens (2002) [5] obtiveram eficiência de remoção de 9% com aplicação de 7 $\text{mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ em efluente têxtil. Não ocorreu diminuição significativa na concentração média de sólidos totais durante o processo de ozonização, assim como para sólidos dissolvidos com 2033 mg L^{-1} e de 2011 mg L^{-1} antes e após a ozonização, respectivamente. Os sólidos suspensos aumentaram de 35 mg L^{-1} para 38 mg L^{-1} durante o tratamento.

3.4 Determinação das constantes cinéticas

Os resultados para constante cinética de 1ª ordem (k_1) e de 2ª ordem (k_2) para remoção da cor verdadeira para o afluente e efluente da indústria podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores das constantes cinéticas de 1ª e 2ª ordem de remoção de cor verdadeira, equações de ajuste e valores de R^2 para o afluente e efluente da indústria nos perfis de amostragem temporal.

| Modelo Cinético de 1ª ordem – cor verdadeira | | | | | | | |
|--|-----------------------------|---------------------|--------|----------|-----------------------------|--|------------------|
| Afluente | | | | Efluente | | | |
| Perfil | k_1 (min^{-1}) | Equação | R^2 | Perfil | k_1 (min^{-1}) | Equação | R^2 |
| 1 | 0,3464 | $y=0,3464x+0,3192$ | 0,9524 | 1 | 0,4182 | $y=0,4182x-0,8055$ | 0,8341 |
| 2 | 0,2669 | $y=0,2669x-0,1504$ | 0,9183 | 2 | 1,4715 | $y=1,4715x+0,3299$ | 0,8661 |
| 3 | 0,4993 | $y=0,4993x-0,2042$ | 0,9457 | 3 | 3,5277 0,2148 | $y=3,5277x+0,2112$ $y=0,2148x+1,5233$ | 0,8868 0,8615 |
| 4 | 0,4834 | $y=0,4834x+0,3545$ | 0,8812 | 4 | 6,2758 0,2930 | $y=6,2758x+0,2693$ $y=0,2930x+0,7831$ | 0,8029 0,8101 |
| Modelo Cinético de 2ª ordem – cor verdadeira | | | | | | | |
| Afluente | | | | Efluente | | | |
| Perfil | k_2 (min^{-1}) | Equação | R^2 | Perfil | k_2 (min^{-1}) | Equação | R^2 |
| 1 | 0,0007 | $y=0,0007x+2^{-05}$ | 0,9822 | 1 | 0,0156 | $y=0,0156x-0,0045$ | 0,8616 |
| 2 | 0,0003 | $y=0,0003x-0,0001$ | 0,9364 | 2 | 0,0208 | $y=0,0208x+0,0015$ | 0,9476 |
| 3 | 0,0009 | $y=0,0009x-0,0003$ | 0,9796 | 3 | 0,0204 | $y=0,0204x+0,0004$ | 0,9556 |

| | | | | | | | |
|---|--------|--------------------|--------|---|------------------|--|------------------|
| | | | | | 0,0028 | $y=0,0028+0,0079$ | 0,8756 |
| 4 | 0,0015 | $y=0,0015x+0,0001$ | 0,9605 | 4 | 0,0404 0,0031 | $y=0,0404x+0,0014$ $y=0,0031x+0,0107$ | 0,8578 0,8846 |

O melhor ajuste dos dados experimentais de cor verdadeira foi verificado para o modelo cinético de 2ª ordem, o que pode ser observado pelos maiores valores do R^2 na Tabela 3.

O maior valor da constante cinética de 2ª ordem foi verificado no perfil 4 com k_2 de $0,0015 \text{ min}^{-1}$ para o afluente da indústria que corresponde à eficiência de remoção de cor verdadeira de 91% no efluente bruto, seguido do perfil 3 com k_2 de $0,0009 \text{ min}^{-1}$ correspondente a 90% de eficiência de remoção. Nos demais perfis foram verificadas as menores eficiências de remoção quando comparadas àquelas obtidas nos perfis 3 e 4, sendo o perfil 2 com menor k_2 de $0,0003 \text{ min}^{-1}$ e menor remoção (72%).

Foi obtido maior valor da constante cinética (k_2) de $0,0404 \text{ min}^{-1}$ no efluente do perfil 4 com eficiência de remoção de cor verdadeira de 85% e menor valor no perfil 2 com $0,0028 \text{ min}^{-1}$ e eficiência de remoção de 82%.

Rahchamani *et al.* (2011) [26] reportaram valores de k_2 menores $5,59.10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para remoção de concentração de 80 mg L^{-1} de metil violeta como poliacrilamida como material adsorvente.

Os resultados para constante cinética de 1ª ordem (k_1) e de 2ª ordem (k_2) para remoção de DQO para o afluente e efluente da indústria podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores da constante cinética de 1ª e 2ª ordem de remoção de DQO, equações de ajuste e valores de R^2 para o afluente e efluente da indústria nos perfis de amostragem temporal.

| Modelo Cinético de 1ª ordem – DQO | | | | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------|--------|----------|---------------------------------|--------------------|--------|
| Afluente | | | | Efluente | | | |
| Perfil | $k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | Equação | R^2 | Perfil | $k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | Equação | R^2 |
| 1 | 0,0855 | $y=0,0855x-0,0888$ | 0,9029 | 1 | 0,1940 | $y=0,1940x+0,0506$ | 0,8305 |
| 2 | 0,0650 | $y=0,0650x-0,0852$ | 0,8401 | 2 | 0,6972 | $y=0,6972x+0,0643$ | 0,9751 |
| 3 | 0,1522 | $y=0,1522x+0,0019$ | 0,8830 | 3 | 0,2564 | $y=0,2564x+0,0644$ | 0,8409 |
| 4 | 0,1957 | $y=0,1957x+0,1666$ | 0,8450 | 4 | 1,1069 | $y=1,1069x+0,155$ | 0,9444 |
| Modelo Cinético de 2ª ordem – DQO | | | | | | | |
| Afluente | | | | Efluente | | | |
| Perfil | $k_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | Equação | R^2 | Perfil | $k_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | Equação | R^2 |
| 1 | 0,0003 | $y=0,0003x+6^{-05}$ | 0,9455 | 1 | 0,0055 | $y=0,0055x+0,0014$ | 0,8446 |
| 2 | 0,0003 | $y=0,0003x-0,0001$ | 0,9559 | 2 | 0,0247 | $y=0,0247x-0,0004$ | 0,9991 |
| 3 | 0,0005 | $y=0,0005x+0,0003$ | 0,9427 | 3 | 0,0028 | $y=0,0028x+0,0006$ | 0,8615 |
| 4 | 0,0015 | $y=0,0015x+0,0004$ | 0,9749 | 4 | 0,0445 | $y=0,0445x-0,0009$ | 0,9987 |

O melhor ajuste dos dados experimentais da DQO foi verificado para o modelo cinético de 2ª ordem, o que pode ser observado pelos maiores valores do R^2 na Tabela 4.

De acordo com a Tabela 4 é possível observar que a maior constante cinética (k_2) foi de $0,0015 \text{ min}^{-1}$ com eficiência de remoção de DQO de 70% no afluente do perfil de amostragem temporal 4. Nos perfis 1, 2 e 3 os valores de k_2 foram semelhantes de $0,0003$, $0,0003$ e $0,0005 \text{ min}^{-1}$ com eficiência de remoção de DQO de 39%, 32% e 58%, respectivamente.

Para o efluente tratado, foi observado maior valor da constante cinética (k_2) de $0,0445 \text{ min}^{-1}$ com eficiência de remoção de DQO de 89% no perfil 4 e menor k_2 de $0,0028 \text{ min}^{-1}$ com eficiência de remoção de 40% no perfil 2.

Com os valores da constante cinética de 2ª ordem foi possível calcular a velocidade de remoção de cor verdadeira (r) para cada intervalo de tempo durante as cinco horas de ozonização de acordo com a Equação 2. Na Tabela 5 são apresentados os resultados das maiores velocidades de remoção da cor verdadeira e seus respectivos intervalos de tempo nos perfis de amostragem temporal para o afluente industrial.

Tabela 5: Velocidades de remoção (r) de cor verdadeira para o afluente e efluente nos perfis de amostragem temporal

| Afluente | | | Efluente | | |
|----------|-------------|-----------------------------------|----------|-------------|-----------------------------------|
| Perfil | Tempo (min) | $r \text{ (UPC.min}^{-1}\text{)}$ | Perfil | Tempo (min) | $r \text{ (UPC.min}^{-1}\text{)}$ |
| 1 | 15 a 30 | 124 | 1 | 60 a 120 | 306 |
| 2 | 60 a 120 | 9,72 | 2 | 0 a 15 | 102 |
| 3 | 60 a 120 | 392 | 3 | 0 a 15 | 1487 |

| | | | | | |
|---|---------|-----|---|--------|------|
| 4 | 30 a 45 | 184 | 4 | 0 a 15 | 5834 |
|---|---------|-----|---|--------|------|

Nota-se que as maiores velocidades de remoção da cor verdadeira foram obtidas no intervalo de uma a duas horas de ozonização, sendo o maior valor de r verificado no perfil 3 (392 UPC min^{-1}). Melhores remoções nas primeiras horas de exposição ao ozônio também foram reportadas por Sens *et al.* (1997) [19], Silva *et al.* (2009) [4], Santana (2010) [20] e Kammradt [27] que atribuíram a oxidação pelo ozônio ser capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. Segundo estes autores, a concentração destes compostos é maior no início do tratamento, o que facilita o processo de degradação. Depois da segunda hora de tratamento, com a diminuição destes compostos, o processo de oxidação ocorre de forma mais lenta e tende a estabilização.

Para o efluente foi possível observar que as maiores velocidades de remoção da cor verdadeira foram alcançadas no tempo de até 15 minutos de ozonização, como no perfil 4 com r de $5834 \text{ UPC min}^{-1}$. A exceção foi verificada no perfil 1 com maior r no intervalo de 60 a 120 min.

Tizaoui e Grima (2011) [22] reportaram constantes cinéticas de 2ª ordem de $2,5 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$, $3,2 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ e $1,4 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$ na oxidação do corante azo Orange 16 em solução aquosa com pH de 2,0, 7,0 e 11,0, respectivamente, pelo processo de ozonização. Leitner e Roshani (2010) [28] obtiveram constantes cinéticas de oxidação em solução aquosa contendo benzotriazole de $6,2 \cdot 10^9 \text{ h}^{-1}$ para pH 10,2 e $1,7 \cdot 10^{10} \text{ h}^{-1}$ para pH 2,0 pelo processo de ozonização.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das maiores velocidades de remoção da DQO e seus respectivos intervalos de tempo nos perfis de amostragem temporal para o afluente e efluente da indústria.

Tabela 6: Velocidades de remoção (r) da DQO para o afluente e efluente nos perfis de amostragem temporal

| Afluente | | | Efluente | | |
|----------|-------------|--|----------|-------------|--|
| Perfil | Tempo (min) | $r \text{ (mgDQO}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | Perfil | Tempo (min) | $r \text{ (mgDQO}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ |
| 1 | 240 a 300 | 0,82 | 1 | 0 a 60 | 0,85 |
| 2 | 240 a 300 | 0,20 | 2 | 0 a 60 | 32,45 |
| 3 | 0 a 60 | 19,20 | 3 | 0 a 60 | 5,42 |
| 4 | 0 a 60 | 2,87 | 4 | 0 a 60 | 233,90 |

Com base nos dados da Tabela 6 nota-se que para o afluente nos perfis 1 e 2 os maiores valores de r estiveram entre 4 (240 min) e 5 (300 min) horas de ozonização. Já para os perfis 3 e 4 os maiores valores de r estiveram entre 0 e 1 hora (60 min) de tratamento. O perfil 3 foi o que obteve maior valor de r ($19,2 \text{ mgDQO}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Para o efluente as maiores velocidades de reação ocorreram na primeira hora de ozonização em todos os perfis realizados. O perfil 4 foi o que obteve maior valor de r de $233,90 \text{ min}^{-1}$.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nas análises realizadas ao longo do período de operação do reator de ozônio pode ser concluído que:

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

Para DQO as remoções foram de 45% (afluente) e 60% (efluente). A eficiência da remoção de cor foi maior do que a remoção de DQO em todos os perfis.

De forma geral as remoções de cor e DQO foram mais efetivas na ozonização do efluente quando comparado ao afluente.

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

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

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

De acordo com o cálculo de geração do ozônio, a produção máxima de ozônio foi de 1274 mgO₃ h⁻¹ e a utilizada no tratamento do efluente foi de 1085,25 mgO₃ h⁻¹.

O maior valor de k₂ para remoção de cor do afluente foi de 0,0015 UPC⁻¹ min⁻¹ e a maior velocidade de remoção foi de 392 UPC min entre 60 e 120 minutos de tratamento. Para o efluente a maior constante cinética de cor verdadeira (k₂) de 0,0404 min⁻¹, com maior r de 5834 UPC min⁻¹ nos primeiros 15 minutos de tratamento.

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

A velocidade de remoção (r) da cor verdadeira foi em média maior para o efluente (r = 1932,25 UPC min⁻¹) quando comparado ao afluente (r = 177,43 UPC min⁻¹).

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

Com base nos resultados obtidos nestes trabalhos foi possível concluir que o ozônio é eficiente na remoção de cor verdadeira e DQO, sendo uma alternativa que pode ser empregada em indústrias têxteis como etapa de pós-tratamento.

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

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] HART, E., "Reciclagem de água, um programa economicamente viável e tecnicamente inovativo", *Tecnologia Meio Ambiente, Química Têxtil*, pp. 7-10, 1994.
- [2] GARG, V. K., AMITA, M., KUMAR, R., *et al.*, "Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste", *Dyes and pigments*, v. 63, n. 3, pp. 243-250, 2004.
- [3] GUARATINI, C. C., ZANONI, M. V. B., "Corantes têxteis", *Química Nova*, v. 23, n. 1, pp. 71-78, 2000.
- [4] SILVA, A. C., PIC, J. S., SANT'ANNA, G. L., *et al.*, "Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media", *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1, pp. 965-971, 2009.
- [5] HASSEMER, M. E. N., SENS, M. L., "Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 7, n. 1, pp. 30-36, 2002.
- [6] PENG, R. Y., FAN, H. J., "Ozonolytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution", *Dyes and Pigments*, v. 67, n. 2, p. 153-159, 2005.
- [7] SULAK, M. T., YATMAZ, H. C., "Removal of textile dyes from aqueous solutions with eco-friendly biosorbent", *Desalination and Water Treatment*, v. 37, n. 1-3, p. 169-177, 2012.
- [8] LIAKOU, S., PAVLOU, S., LYBERATOS, G., "Ozonation of azo dyes", *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 279-286, 1997.
- [9] EATON, A. D., CLESCERI, L. S., RICE, E. W., *et al.*, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22th ed. Washington: American Public Health Association, American water Works Association, Water Pollution Control Federation, 2012.
- [10] DILALLO, R., ALBERTSON, O. E., "Volatile acids by direct titration", *Journal (Water Pollution Control Federation)*, v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.
- [11] RIPLEY, L. E., BOYLE, W. C., CONVERSE, J. C., "Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes", *Journal (Water Pollution Control Federation)*, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.
- [12] PASQUALINI, L. N., *Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviados de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta*, Dissertação M.Sc. PPGHS / EESC-USP, São Carlos, São Paulo, Brasil, 2010.
- [13] FARIA, D. A., URRUCHI, W. M. I., OTANI, C., *et al.*, "Efeitos na turbidez, cor, pH, Fe e Mn da aplicação de ozônio (O₃) em água de abastecimento: in XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1-6, Campo Grande, Mato Grosso do Sul, Brasil, 18-23 Outubro 2005.

- [14] MAHMOUD, A. *Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azo corante Preto Remazol B*, Tese D.Sc., PPGQ / EESC-USP, São Carlos, São Paulo, Brasil, 2006.
- [15] SOMENSI, C. A., BERTOLI, S. L., JUNIOR, A. W., *et al.*, “Ozonização de efluente têxtil em escala piloto: Avaliações iniciais para a redução de cor e DQO”, In: *29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, 2005.
- [16] SELÇUK, H., EREMEKTAR, G., MERİÇ, S., “The effect of pre-ozone oxidation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 254-260, 2006.
- [17] MOMENTI, T. J., *Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica*, Dissertação M.Sc., PPGHS / EESC-USP, São Carlos, São Paulo, Brasil, 2006.
- [18] SAIA, F. T., DANIEL, L. A., “Aplicação do processo avançado de oxidação na remoção de Cor e DQO de efluente têxtil”, In: *27º Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 1-8, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, 3-8 Dezembro 2000.
- [19] SENS, M. L., FILHO, L. C. M., LAPLANCHE, A., “Efeito da pré-ozonização sobre a geração de lodo em processos físico-químicos de estações de tratamento de efluentes têxteis”, In: *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 1-8, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 14-19 Setembro 1997.
- [20] SANTANA, C. M., *Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O₃-H₂O₂/UV e foto-Fenton*, Dissertação, M.Sc., PPGEQ / Poli-USP, São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010.
- [21] WU, J. J., WU, C. C., MA, H. W., CHANG, C. C., “Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes”, *Chemosphere*, v. 54, n. 7, pp. 997-1003, 2004.
- [22] TIZAOUI, C., GRIMA, N., “Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal*, v. 173, n. 2, pp. 463-473, 2011.
- [23] WANG, F., SMITH, D. W., EL-DIN, M. G. “Aged raw landfill leachate: Membrane fractionation, O₃ only and O₃/H₂ O₂ oxidation, and molecular size distribution analysis”, *Water research*, v. 40, n. 3, pp. 463-474, 2006.
- [24] CONAMA, Resolução. 357 (2005) Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.
- [25] LIN, S. H., LIN, C. M., “Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation”, *Water Research*, v. 27, n. 12, pp. 1743-1748, 1993.
- [26] RAHCHAMANI, J., MOUSAVI, H. Z., BEHZAD, M., “Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies”, *Desalination*, v. 267, n. 2, pp. 256-260, 2011.
- [27] KAMMRADT, P. B., *Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada*, Dissertação, M.Sc., PPGERHA / UFPR, Curitiba, Paraná, Brasil, 2004.
- [28] LEITNER, N. K. V., ROSHANI, B., “Kinetic of benzotriazole oxidation by ozone and hydroxyl radical”, *Water Research*, v. 44, n. 6, pp. 2058-2066, 2010.

ORCID

| | |
|---------------------------------|---|
| Jéssica Luiza Bueno Trevizani | https://orcid.org/0000-0002-8563-5915 |
| Karina Querne de Carvalho | https://orcid.org/0000-0003-4577-7537 |
| Fernando Hermes Passig | https://orcid.org/0000-0002-7461-0616 |
| Gilson Junior Schiavon | https://orcid.org/0000-0002-5642-078X |
| Izadora Consalter Pereira | https://orcid.org/0000-0001-6156-9936 |
| Flavia Vieira da Silva Medeiros | https://orcid.org/0000-0001-6490-8876 |