



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Oxidação de efluentes de lavagem de veículos para o reúso de água

*Autor: Marcelo Bauer Alves*

*Orientador: Aline S. Cassini*

Porto Alegre, 18 de julho de 13

## Sumário

1	Introdução	7
2	Revisão Bibliográfica	9
2.1	Processos Oxidativos Químicos	9
2.1.1	Cloro	9
2.1.2	Dióxido de cloro	13
2.1.3	Peróxido de hidrogênio	13
2.1.4	Ozônio	14
2.2	Reúso de água	26
3	Recuperação de água em lavagem de veículos	27
4	Materiais e Métodos	29
4.1	Escala real	29
4.1.1	Processo FCC	29
4.1.2	Processo de ozonização	30
4.2	Escala de bancada	30
4.3	Análises	31
5	Resultados e discussão	32
5.1	Escala real	32
5.2	Escala de bancada	33
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	34
6.1	Escala real	34
6.2	Escala de bancada	34
6.3	Trabalhos Futuros	34
7	Referências	35

---

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, Ingrid e Silvio, pelo apoio durante todo o curso.

À minha orientadora, Aline S. Cassini, pela contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), e a Jorge Rubio, pela contribuição técnica e pela oportunidade de iniciação científica.

A Renato Dantas, a Ramiro Etchepare e a Rafael Zaneti pelo trabalho em equipe e pela contribuição na minha formação acadêmica.

## Resumo

O aumento da preocupação com a disponibilidade de água doce vem forçando governos a introduzirem legislações mais restritivas com relação à emissão de efluentes em corpos hídricos. Particularmente nas lavagens de veículos, a única obrigação imposta no Brasil é o uso de caixa de separação de água e óleo (CSAO). As principais características de um efluente de lavagem são a presença de óleo lubrificante, sólidos suspensos, surfactantes e até mesmo a presença de E.coli. Neste trabalho avaliou-se que após a CSOL, o efluente ainda apresenta elevada turbidez, odor e presença de microorganismos. Como segundo tratamento, foi usado um equipamento de flotação/floculação em coluna (FFC). O efluente, agora clarificado, apresenta alta concentração de espumas e odor, além dos coliformes totais e E.coli. O objetivo deste trabalho foi avaliar as melhorias nos aspectos estéticos da água e a desinfecção pelo processo de ozonização no efluente clarificado, que foi resultante do FFC. Para isso, realizaram-se ensaios em escala real e escala em bancada, sempre usando o efluente FFC para efeitos de comparação com o efluente ozonizado. A ozonização proporcionou uma redução extra de turbidez com relação ao efluente FFC. Também houve eliminação da espuma e do odor, que foram notados na própria lavagem de veículos. Foi também obtido um efluente praticamente livre de E.coli com o emprego do ozônio.

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Curva <i>Breakpoint</i> . .....	12
Figura 2.2: Esquema demonstrativo das espécies formadas na decomposição do ozônio em água pura pela interação com o íon hidróxido.....	17
Figura 2.3: Concentração de ozônio em água pura, em função do tempo para temperaturas de 10, 25 e 40°C.....	19
Figura 2.4 Esquema básico de uma unidade de ozonização. ....	20
Figura 2.5: Gerador de ozônio tipo Prato de Otto.....	22
Figura 2.6: Gerador de ozônio de tubos concêntricos horizontal (à esquerda) e vertical (à direita).....	23
Figura 2.7 Transferência de massa entre as fases líquida e gasosa. ....	25
Figura 4.1 Esquema do tratamento primário que dá origem ao efluente que é submetido ao processo de ozonização. ....	30
Figura 4.2 Ozonização em escala de bancada.....	31

**Lista de Tabelas**

Tabela 1: Potencial de redução de algumas espécies. ....	15
Tabela 2: Mineralização do corante Preto Ramazom B de acordo com o processo empregado. ....	16
Tabela 3: Grupos que ativam, e desativam compostos aromáticos. ....	16
Tabela 4: Mecanismo de decomposição do ozônio em água a 20°C. ....	18
Tabela 5: Mecanismo de decomposição do ozônio em água a 20°C. ....	18
Tabela 6: Solubilidade do gás ozônio em diferentes temperaturas e concentrações de ozônio nesse gás sobre o líquido. ....	24
Tabela 7: Análises realizadas em laboratório externo. ....	31
Tabela 8: Análises realizadas no LTM. ....	31
Tabela 9: Características do efluente do FFC e do ozonizado. ....	32
Tabela 10: Influência do tempo de ozonização nas características da água. ....	33

## 1 Introdução

O Brasil é privilegiado quanto à disponibilidade de água, afinal 12% de toda água doce superficial do mundo é encontrada nesse país. Embora este número seja expressivo, ele não mostra o real acesso a esse recurso. A distribuição espacial da água no Brasil se apresenta como uma dificuldade em sua utilização. Cerca de 70% de toda água doce superficial brasileira é encontrada na região amazônica e 16% na região centro-oeste, que são habitadas, respectivamente, por 8,3% e 7,4% da população. Já nas regiões sudeste e sul, que juntas possuem 13% da água doce, concentram-se 42,1% e 14,4% da população brasileira, respectivamente. E a situação é ainda pior quando se olha para a região nordeste, que detém apenas 3% da água doce e concentra 27,8% da população (IBGE, 2010).

Além do Nordeste brasileiro, existem duas zonas preocupantes com relação à razão entre demanda e disponibilidade de água: sul do Rio grande do sul e nordeste de São Paulo, que possuem uma razão inferior a 40%. Somado a isso, as regiões sul e sudeste enfrentam problemas de poluição hídrica tanto de origem urbana como industrial. Com relação aos setores mencionados, deve-se se atentar a duas situações: o abastecimento, que reduz a disponibilidade de água, e a descarga dos efluente que além de não devolver toda a água que foi captada, lança ao corpo hídrico um efluente contaminado e eventualmente poluindo-o.

O reúso de água ou o uso de águas residuárias não é um conceito novo e tem sido praticado em todo o mundo há muitos anos.

Há relatos que sugerem que a sua prática ocorria já na Grécia Antiga, com a disposição de esgotos e sua utilização na irrigação. Entretanto, a demanda crescente por água tem feito o reúso planejado da água ganhar destaque e aparecer como tema atual e de grande importância.

Ao considerar o atual contexto de escassez de água, deve-se considerar o reúso de água como parte integrante de uma atividade mais abrangente (o uso racional ou eficiente da água), que compreende também o melhor controle de perdas e desperdícios, e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água.

Ao liberar as fontes de água de boa qualidade para abastecimento público e outros usos prioritários, o reúso reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior.

Grandes volumes de água potável podem ser poupados pelo reúso quando se utiliza água de qualidade inferior (geralmente efluentes pós-tratados) para atendimento das finalidades que podem prescindir desse recurso dentro dos padrões de potabilidade.

O reúso da água justifica-se não somente por motivos de preocupações ambientais como também pela crescente indisponibilidade de água e custo do tratamento de efluentes. O reúso apresenta, entre outras vantagens, a economia com o custo de tratamento e captação da água, a redução dos impactos ambientais e a facilitação na certificação ambiental de ISO 14.000.

Para combater esses problemas, procuram-se alternativas diferentes: o tratamento fim de tubo com fins de emissão em corpo hídrico e o reúso da água, seja no processo produtivo no ramo industrial, seja no urbano (residências, comércios e principalmente lavagens de veículos). O primeiro caso visa atender os padrões de emissão definidos por órgão ambiental. O segundo pode ocorrer pelo reúso.

O reúso de água diminui o volume de efluente lançado em redes públicas de esgoto ou em corpos naturais de água, além de diminuir a captação de água para a utilização no processo. Porém, para se obter uma água que tenha condições de retornar ao processo, deve haver uma série de etapas de tratamento de água, de acordo com as necessidades exigidas pelos equipamentos, ou pela segurança de quem lida diretamente com a água.

Muitos efluentes, após o tratamento primário, não atingem os parâmetros de emissão ou condições necessárias para seu reúso no processo, o que demanda mais uma etapa de tratamento, nesse caso, o processo oxidativo (tratamento terciário).

No Rio Grande do Sul, a única exigência legal pelos órgãos ambientais para as empresas que realizam a atividade de lavagem é a presença de caixa de separação de água e óleo. Contudo, esse efluente possui características, como elevada turbidez (cerca de 200 NTU), DQO acima do limite de emissão pelo Consema (que é de 400 mg.L<sup>-1</sup>) e presença de surfactantes. Esses fatos mostram a necessidade de implantar uma etapa de tratamento posterior a caixa de separação de água e óleo.

O Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), vem desenvolvendo estudos envolvendo processos físico-químicos e separação física como etapas integrantes de sistemas de tratamento de lavagens de veículos. Atualmente, o processo é baseado no uso de floculação/flotação em coluna. Esse processo funciona bem para a clarificação, contudo não é suficiente para reduzir a DQO, a concentração de surfactantes a níveis satisfatórios. Além disso, foi detectada a presença de micro-organismos E.coli nesses efluentes.

A solução encontrada foi o emprego de cloro como agente desinfetante. Porém o emprego do cloro vem sendo questionado devido a formação de seus perigosos subprodutos. Isso levou a procura de outro agente oxidante com potencial para substituir o cloro e até mesmo obter resultados superiores ao do cloro no tratamento dos efluentes de lavagem.

Nesse trabalho foram conduzidos experimentos em escala real e de bancada. Na escala real o efluente clarificado, que saía do equipamento de floculação/flotação em coluna (FFC), era despejado em um tanque com capacidade de 15.000 L e a água era recirculada por meio de uma bomba centrífuga, e no circuito de recirculação era injetado ozônio através de um dispositivo Venturi, conectado a dois geradores de ozônio. Já nos ensaios de bancada, era usado o mesmo efluente, o do FFC, que era colocado em frascos lavadores para ser ozonizado.

Os objetivos do trabalho foram, portanto, analisar o emprego da ozonização na melhoria das qualidades estéticas da água, como redução de turbidez, remoções de espuma e de odor, desinfecção da água, remoção de DQO e DBO.



## 2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre oxidantes convencionais, reúso de água e recuperação de água em lavagens de veículos.

### 2.1 Processos Oxidativos Químicos

A oxidação química é o processo em que elétrons são removidos de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação. A substância que cede elétrons em uma reação química é chamada de agente redutor e tem seu número de oxidação aumentado. A substância que remove os elétrons é chamada de agente oxidante e tem seu número de oxidação reduzido.

A aplicação prática deste conceito é chamada de processo oxidativo químico e é usada no tratamento terciário de efluentes para reduzir a concentração de poluentes que, devido a suas características, não foram suficientemente reduzidos em tratamentos anteriores. O processo oxidativo consiste em transformar moléculas indesejáveis do ponto de vista ambiental em moléculas menos deletérias. Esse processo é usado para desinfecção, degradação de surfactantes e outras matérias orgânicas e redução de odor de efluentes industriais e urbanos.

Também existe a possibilidade de degradação de matéria orgânica por micro-organismos. Caso a relação entre a demanda química de oxigênio e a demanda biológica de oxigênio (DQO/DBO) do efluente seja menor que 2,5, essa técnica pode ser aplicada. Se essa relação estiver entre 2,5 e 5, deve ser cuidadosamente analisado o emprego da biodegradação. Para relações DQO/DBO maiores que 5 é inviável o uso dessa técnica, sendo recomendado o uso de processos oxidativos químicos ou processos oxidativos avançados (Jardim; Canela, 2004).

Nos processos oxidativos químicos, a oxidação pode ser parcial ou completa. Quando ocorre a primeira, são formados subprodutos que, em alguns casos, podem ser mais perigosos que a própria substância inicial. Isto ocorre geralmente com o cloro em efluente carregados com matéria orgânica. A oxidação total – também chamada de mineralização – é a conversão total da matéria orgânica em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esta é sempre a desejável (Jardim; Barêa, 2004).

A seguir, serão apresentados e discutidos alguns agentes comumente utilizados em processos oxidativos parciais ou completos. Dentre estes, é dado um maior destaque ao ozônio, por ser o foco principal deste trabalho.

#### 2.1.1 Cloro

O uso mais comum do cloro é no tratamento de águas, para a oxidação e desinfecção das mesmas. Os principais compostos de cloro usados no tratamento de efluentes são o cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ), hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) e hipoclorito de cálcio ( $\text{CaOCl}$ ). Muitas das grandes cidades do mundo estão substituindo o cloro gasoso pelo hipoclorito de sódio, sólido, devido a preocupações com segurança e requisitos regulamentares relacionados com transporte e armazenagem (Metcalf; Eddy, 2006).

A ação desinfetante e oxidante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ), um ácido fraco. Esse composto entra, em solução aquosa, em equilíbrio químico com o íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ). Esse equilíbrio é regido pelo pH da solução, segundo a Equação(1):

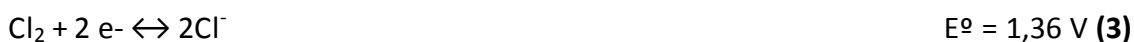


O aumento do pH reduz a concentração deste ácido, o que diminui as capacidades de desinfecção e oxidação. Por ter carga neutra, o ácido hipocloroso tem maior acesso ao interior da bactéria, diferente do íon hipoclorito, que possui carga negativa (da mesma forma que a bactéria), apresentando, portanto, um menor poder bactericida. Quando o pH é em torno de 7,0, cerca de 75% do cloro residual livre está na forma de HClO. Portanto, é conveniente manter o pH da água na faixa de  $7,0 < \text{pH} < 8,0$  a fim de garantir uma maior eficiência na cloração.

O cloro gasoso se hidrolisa em contato com a água, formando os íons hipoclorito e ácido hipocloroso, segundo a Equação(2):



As reações redox do cloro e do ácido hipocloroso são representadas pelas equações (3) e (4), respectivamente:



A presença de alguns compostos no efluente pode afetar a ação do cloro. Ferro e manganês são oxidados pelo cloro, assim como nitritos e ácido sulfídrico. Materiais particulados e matéria orgânica também sofrem oxidação pelo cloro, interferindo no tratamento da água. O íon brometo ( $\text{HBr}^-$ ) presente em água é oxidado a ácido bromoso ( $\text{HBr}$ ), que reage com matéria orgânica de ocorrência natural (MON) para formar subprodutos halogenados.

Winward et al (2008) estudaram a influência da presença de sólidos particulados e matéria orgânica na desinfecção de águas cinzas utilizando cloro como agente oxidante. Também nesse estudo foram abordadas as implicações necessárias para o reúso urbano da água tratada. Os coliformes presentes podem se abrigar nas partículas, que funcionam como um escudo, protegendo-os da ação do cloro. Segundo Winward et al (2007), com o aumento do tamanho médio das partículas presentes na água, aumenta a resistência dos micro-organismos, coliformes, à desinfecção com cloro. Ao contrário do tamanho das partículas, a matéria orgânica não afeta a ação desinfetante do cloro. Com o aumento na média do tamanho das partículas de 34 para 512  $\mu\text{m}$  a DQO aumentou de 92 para 206  $\text{mg.L}^{-1}$ . O estudo revelou que 36% dos coliformes se encontraram associados às partículas, mostrando que é importante a prévia remoção de sólidos suspensos para aumentar a eficiência da desinfecção com cloro.

O cloro na forma hipoclorito ou ácido hipocloroso é denominado cloro residual livre. O cloro associado à amônia ou seus compostos é denominado cloro residual combinado. Representam o cloro combinado as seguintes substâncias: monocloroamina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), dicloroamina ( $\text{NHCl}_2$ ) e tricloroamina ( $\text{NCl}_3$ ).

A formação dessas substâncias depende do pH reacional. Para pH acima de 8,5, predomina a monocloroamina. Entre pH 5 e 8,5, forma-se uma mistura de monocloroamina e dicloroamina, para pH em torno de 7, as concentrações dessas

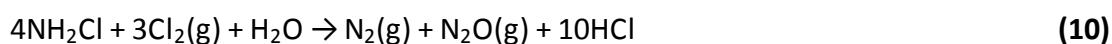
espécies são aproximadamente iguais. Na faixa de pH entre 4,4 e 5, existe praticamente só a dicloroamina. As equações que representam a formação dessas substâncias são apresentadas pelas Equações (5), (6) e (7):



A monocloramina e a dicloroamina apresentam propriedades bactericidas. A monocloramina é preferida na desinfecção ainda que seu poder desinfetante seja inferior ao da dicloroamina, porque esta confere odor e sabor mais acentuado à água. Segundo Meyer (1994), a tricloroamina não possui propriedade desinfetante. Essas substâncias são mais estáveis que o hipoclorito e o ácido hipocloroso, contudo sua ação desinfetante é mais lenta. Além disso, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA, 1999) afirma que o poder desinfetante dessas espécies é estimado em 200 vezes menor do que o ácido hipocloroso.

Quando se adiciona cloro gasoso ou na forma hipoclorito na água, ocorre uma sucessão de reações, representadas pela Figura 2.1, que mostra detalhadamente a curva do Breakpoint da cloração. Primeiramente, o cloro oxida o ferro, o manganês, o nitrito, o ácido sulfídrico, e a matéria orgânica, e é convertido em maior parte em íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Na segunda parte desta Figura, região B, o cloro começa a combinar-se com a amônia presente na água, dando origem a cloroaminas. Na região C, parte das cloroaminas é convertida em tricloreto de nitrogênio, óxido nitroso e nitrogênio gasoso. Com a contínua adição de cloro, o nitrogênio amoniacal será totalmente oxidado, e a partir desse ponto, qualquer incremento de cloro corresponderá ao aumento do cloro residual livre. Denomina-se o ponto em que ocorre tal fato de *Breakpoint*.

As reações que demonstram a destruição das cloroaminas são apresentadas pelas Equações (8), (9), (10) e (11):



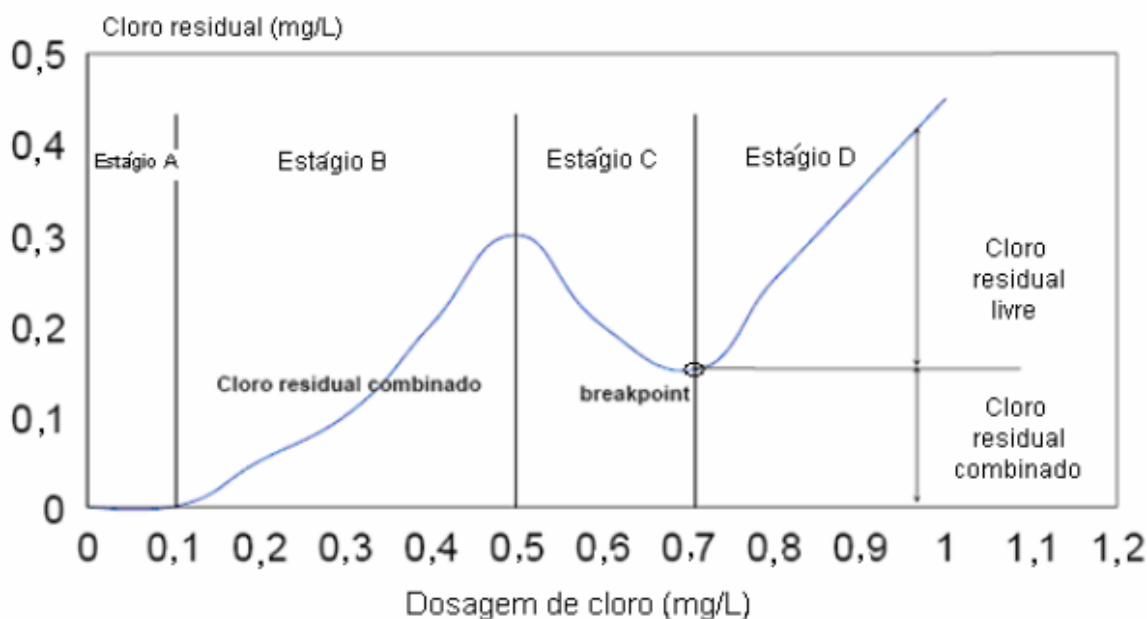


Figura 2.1: Curva *Breakpoint*.

Fonte: Cerna (2008).

Existem três métodos de cloração que são praticados: a cloração simples, a cloração ao *breakpoint*, e a amônia-cloração.

### Métodos de Cloração

A cloração simples é o mais elementar e generalizado processo de cloração. Dosa-se cloro de modo a obter-se um cloro residual livre entre 0,1 e 0,2 mg.L<sup>-1</sup>. Esse processo é válido para águas não muito poluídas.

Nos casos de águas mais poluídas, usa-se a cloração ao *breakpoint*. A dosagem depende muito das características da água, principalmente com relação à concentração de amônia. Segundo Richter (1991), uma dosagem com razão molar entre cloro e nitrogênio amoniacal de 4:1 acrescido de uma carga de 1 a 5 mg.L<sup>-1</sup> é suficiente para atender à demanda de cloro, eliminar as cloroaminas e garantir um residual de cloro livre.

Na amônia-cloração, usa-se uma carga combinada de cloro e amônia para serem formadas cloroaminas. O cloro residual combinado protege a água contra uma possível contaminação e também impede o crescimento de ferro-bactérias e limo no interior de tubulações.

Após a cloração, é necessário geralmente eliminar o excesso de cloro. Para esse fim, usa-se compostos de enxofre, como dióxido de enxofre, sulfito de sódio e metabissulfito de sódio.

A cloração de águas contendo matéria orgânica de ocorrência natural (MON) favorece a formação de trihalometanos (THMs) e outros subprodutos da desinfecção (SPDs). A formação desses subprodutos é um grande risco para a saúde e para o meio ambiente. Alguns destes compostos podem ser cancerígenos como o clorofórmio e também causar mutações gênicas.

Sanches (2005) estudou a formação de trihalometanos e outros subprodutos clorados em água contendo substâncias húmicas em função do tempo de reação para uma

dosagem de  $7 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro. As substâncias húmicas foram extraídas de amostras de turfas e, depois de preparadas, foram submetidas à reação com cloro por até 96 horas. O subproduto em maior concentração foi o clorofórmio, 15 ppb em 96 horas de reação. Além desse, também foram produzidos dicloroacetona, bromodiclorometano e 1,1,1-tricloro-propano nas concentrações de 6, 1,5 e 1ppb, respectivamente. Contudo, nenhuma dessas substâncias foi detectada em concentração superior a permitida segundo relatou o autor.

### 2.1.2 Dióxido de cloro

Embora também seja composto por cloro, esse oxidante atua de maneira diferente, por isso merece destaque próprio. O dióxido de cloro atua como um oxidante seletivo devido ao seu mecanismo de transferência de um único elétron, sendo reduzido a clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ), conforme a Equação (12):



De acordo com Dantas et al (2008) o dióxido de cloro, diferentemente do cloro, não se hidrolisa em água, mantendo-se como gás solúvel. Além disso, Almeida (2009) comenta que aquele gás é mais solúvel em água do que o gás cloro, cerca de 10 vezes para temperaturas superiores a  $11^\circ\text{C}$  (temperatura de ebulição do dióxido de cloro). Binnie et al (2002) afirmam que o dióxido de cloro, ao contrário do cloro, praticamente não sofre influência do pH com relação a sua estabilidade. Mas para fins de desinfecção, deve ser mantido numa faixa entre pH 6 e 9,

Entre outras vantagens do dióxido de cloro, estão a eficácia na inativação de vírus e protozoários, controle de sabor e cheiro resultantes da degradação de algas e matéria vegetal, e o fato de sua propriedade biocida não ser afetada pelo pH. O dióxido de cloro também oxida ferro e manganês. Assim como o cloro, ele também garante uma ação desinfetante residual; diferentemente do gás cloro e do hipoclorito, ele não produz organoclorados, como trihalometanos e clorofenóis. Mesmo em pequenas quantidades, ele previne o crescimento de biofilmes, que fornecem condições ideais para o desenvolvimento de bactérias. Deve ser produzido *in situ*, o que diminui custos relativos à transporte, além de poder ser produzido nas quantidades desejadas.

Entretanto, existem alguns inconvenientes no uso do dióxido de cloro. Ele forma subprodutos como cloritos e cloratos, que implicam dificuldade e alto custo em sua monitoração e tratamento, além de limitar a dosagem de dióxido de cloro, para fins de potabilidade, a concentrações entre  $0,3$  e  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , para não ultrapassar o valor de emissão permitido de clorito ( $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Sua forte ação oxidante é prejudicial a tubulações de ferro, provocando corrosão e formação de tubérculos. Como é um gás explosivo, não pode ser comprimido, podendo apenas ser mantido em solução aquosa.

### 2.1.3 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é um líquido incolor em temperatura ambiente e solúvel em água em quaisquer quantidades. É um oxidante versátil e superior ao cloro, ao dióxido de cloro e ao permanganato de potássio, contudo, em relação à desinfecção é inferior ao cloro, ozônio e dióxido de cloro (Peres, 2006).

Frequentemente é usado nas indústrias têxtil e de papel e celulose como branqueador, em substituição ao cloro, e também na remoção de cor de efluentes

têxteis. A Equação (13) mostra a conversão do peróxido em água após a reação com a matéria orgânica:



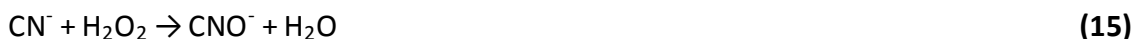
O peróxido de hidrogênio pode ser usado na forma isolada ou na combinada. Na primeira, ele atua no controle de odores, na corrosão, da destruição de cloro residual, redução da DQO (oxidação de matéria orgânica). Na segunda, pode auxiliar o processo de coagulação/floculação, pode atuar na desinfecção de efluentes e fornecer oxigênio dissolvido.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  não é um verdadeiro radical livre, por ter sua órbita externa pareada, porém por ser uma substância altamente hidrossolúvel e penetrar facilmente na célula, age como precursor da formação de outros radicais livres, como a hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ).

O excesso de peróxido de hidrogênio é convertido em oxigênio e água, ou seja, além de não formar subprodutos, incrementa, ainda que em pequenas quantidades, a quantidade de oxigênio dissolvido, como mostra a equação (14):



Ele também pode ser empregado em alguns processos de síntese química e metalúrgica, que geram o íon cianeto ( $\text{CN}^-$ ). Segundo De Mattos (2003), o peróxido transforma esse íon em uma forma cerca de 1000 vezes menos tóxica, o cianeto ( $\text{CNO}^-$ ), conforme a equação (15):



Existem cuidados a serem tomados no armazenamento, acondicionamento e operação do peróxido de hidrogênio, pois ele reage violentamente com a água, devido ao sua entalpia altamente exotérmica ( $\Delta H = 94,5 \text{ KJ/mol}$ ).

#### 2.1.4 Ozônio

O ozônio ( $\text{O}_3$ ) é uma forma alotrópica instável do oxigênio. Seu nome é de origem grega e significa odor. É um poderoso oxidante que em grandes concentrações ou quando liquefeito, apresenta cor azul. Mesmo em pequenas quantidades, é facilmente percebido devido ao seu odor característico.

O ozônio foi considerado um agente desinfetante como alternativa ao cloro. Contudo, essa visão alterou-se completamente, e ele passou a ser considerado parte integrante de tratamento de águas. Isso se deve principalmente à redução de custos e ao aumento do controle do processo de produção desse gás. Em alguns países da Europa, como a França, no início da década de 90, o ozônio já era amplamente empregado no tratamento de água (Richter, 1991).

O ozônio é usado para oxidar vários compostos orgânicos sintéticos, matéria orgânica de ocorrência natural e na desinfecção de águas. Na indústria têxtil, ele é largamente usado na remoção de cor de efluentes. É usado também, combinado com técnicas de adsorção, na degradação de pesticidas, pois destrói fenóis, ao contrário do cloro, que se liga a esses compostos formando subprodutos. A matéria orgânica é degradada por ele de modo a formar produtos biodegradáveis, ao invés de organoclorados como na cloração.

Ele remove o gosto e o odor da água pela oxidação da matéria orgânica e outros compostos que as causam. Ele também auxilia o processo de coagulação, no tratamento primário de efluentes. Segundo Richter (1991), o ozônio é o germicida mais eficiente que se conhece; atua na desinfecção de vírus, bactérias e na eliminação de esporos, cistos, amebas e polivírus. Comparado com o cloro, ele é 10 vezes mais eficiente e 3.000 vezes mais rápido. Embora seu elevado poder desinfetante, é recomendada a pós-cloração do efluente a fim de garantir um residual de cloro, visto que o ozônio se decompõe rapidamente, não deixando residual.

A Tabela 1 apresenta os potenciais de redução dos principais oxidantes usados nos processos de tratamento de água, além do flúor.

Tabela 1: Potencial de redução de algumas espécies.

Oxidante	Potencial(V)
Flúor	3,05
Radical hidroxila	2,81
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Permanganato de potássio	1,68
Ácido Hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,28

Fonte: Adaptado de Martins (2011) e Jardim (2004).

Nota-se que, das substâncias empregadas em processos oxidativos, o ozônio é a segunda mais poderosa, sendo superado apenas pelo radical hidroxila.

#### 2.1.4.1 Mecanismos de ação do ozônio

O ozônio pode agir diretamente, na sua forma molecular, quando o meio reacional for ácido. Em pH básico ou na presença de peróxido de hidrogênio ou radiação UV, o ozônio produz radicais hidroxila, que são os mais poderosos oxidantes empregados no tratamento de efluentes. A reação que apresenta a redução do ozônio pela reação direta é mostrada pela Equação (16):



Os processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, enquanto a oxidação ocorre pelas duas formas: direta e indireta. O ozônio é um composto dipolar e por isso pode atuar como agente nucleofílico ou eletrofílico. De um modo geral, na forma direta, são atacados grupos com densidade de carga negativa (N, S, O, P), ligações C=C, C=N, N=N. Além de grupos funcionais, como OH, CH<sub>3</sub> e OCH<sub>3</sub>, (Almeida, 2004).

A mineralização dos compostos a dióxido de carbono e água não é sempre viável do ponto de vista econômico para compostos difíceis de degradar, pois requereria alta dosagem de ozônio. Mahmoud (2006) estudou a mineralização do corante Preto Ramazol B com ozônio puro em duas condições de pH 3, e ozônio combinado com catalizadores

em pH3. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos pelo autor, ou seja, indicando a porcentagem de mineralização deste corante de acordo com o processo empregado.

Tabela 2: Mineralização do corante Preto Ramazom B de acordo com o processo empregado.

Processo	%mineralização
O <sub>3</sub> /pH 3	35
O <sub>3</sub> /pH 11	57
O <sub>3</sub> /pH 3/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50
O <sub>3</sub> /pH 3/Mn <sup>2+</sup>	68
O <sub>3</sub> /pH 3/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Mn <sup>2+</sup>	89
O <sub>3</sub> /pH 3/Fe <sup>3+</sup>	60
O <sub>3</sub> /pH 3/MnO <sub>2</sub>	63

Fonte: Mahmoud (2006).

O ozônio reage lentamente com compostos alicíclicos e trihalometanos. Compostos aromáticos com grupos substituintes desativadores reagem mais lentamente do que compostos com grupos substituintes ativadores. Grupos desativadores tendem a diminuir a densidade negativa dos grupos benzênicos e naftalênicos. Na Tabela 3, são mostrados grupos que funcionam como desativadores e ativadores e seus respectivos graus de efeito.

Tabela 3: Grupos que ativam, e desativam compostos aromáticos.

Ativador	Efeito	Desativador
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -R <sub>2</sub> , -OH, -O <sup>-</sup>	Forte	-NO <sub>2</sub> , -NR <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-OR, -NHCOR	Intermediário	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , -C≡N
-fenil, -R	Fraco	-F, -Cl, -Br, -I

Fonte: Silva (2006).

O ozônio decompõe-se em água pura devido à reação com íons hidróxidos (OH<sup>-</sup>), o que dá início a uma sucessão de reações envolvendo a formação de radicais. A reação que dá origem a isso é apresentada pela equação 17:



A Figura 2.2 representa a interação entre o ozônio e íons hidróxido, presentes em água.



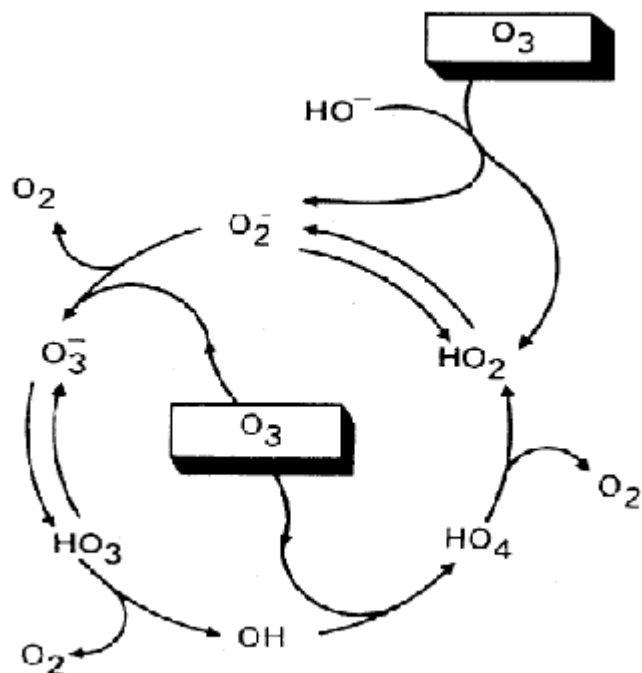


Figura 2.2: Esquema demonstrativo das espécies formadas na decomposição do ozônio em água pura pela interação com o íon hidróxido.

Fonte: (Glaze; Kang e Chapin, 1987).

Hoigné (1984) e Gordon (1985) defendem mecanismos diferentes sobre a cadeia de reações, contudo para ambos a reação fundamental desse mecanismo é a com o íon hidróxido. Para soluções alcalinas o modelo de Gordon é o mais aceito. A remoção do ânion superóxido e do radical hidroxila, ambos formados nessa cadeia de reações, diminuem a velocidade de decomposição do ozônio.

As Tabelas 4 e 5 apresentam modelos para as reações que ocorrem devido à presença de ozônio na água.

Tabela 4: Mecanismo de decomposição do ozônio em água a 20°C.

Reações
Iniciação
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$
$O_3 + OH_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^\bullet$
Propagação
$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$
$O_2^\bullet + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$
$O_3 + O_2^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + O_2$
$O_3^\bullet + H_2O \rightarrow HO^\bullet + O_2 + OH^-$
$O_3^\bullet + HO^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2^\bullet$
$O_3 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$
$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$
$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$
Terminação
$O_3 + OH^\bullet \rightarrow O_3 + OH^-$
$HO^\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO_3^\bullet$
$CO_3^\bullet + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^\bullet + CO_2$

Fonte: Gordon et al. (1985).

Tabela 5: Mecanismo de decomposição do ozônio em água a 20°C.

Reações
Iniciação
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^\bullet$
Propagação
$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$
$O_2^\bullet + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$
$O_3 + O_2^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + O_2$
$HO_3^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + H^+$
$HO_3^\bullet \rightarrow O_2 + HO^\bullet$
$O_3 + HO^\bullet \rightarrow HO_4^\bullet$
$HO_4^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$
Terminação
$HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \rightarrow H_2O_2^\bullet + 2 O_3$
$HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2^\bullet + O_2 + O_3$

Fonte: Hoigné et al. (1984).

Uma vez que a decomposição do ozônio é fundamentalmente envolvida com o íon hidróxido, a sua taxa de decomposição tende a aumentar com o aumento do pH. A presença de carbonatos e bicarbonatos na água também afeta negativamente o processo de ozonização, porque consomem o radical hidroxila produzido. Segundo Glaze (1987), em pH alcalino, o carbonato prevalece sobre o bicarbonato, e como aquele reage numa taxa 20 vezes maior do que este, acaba consumindo mais rapidamente o radical hidroxila.

Mesmo em pH ácido, existem espécies que promovem a decomposição do ozônio. Metais, como  $Fe_2^+$  e  $Mn_2^+$  são empregados como agentes catalisadores para promoverem a formação de radicais hidroxilas. Entretanto, se presentes em grande quantidade,

acabam consumindo esses radicais formados e produzindo íons hidróxidos conforme a Equação (18):



Hoigne et al (1983) estudou a taxas de reações do ozônio com matérias orgânicas e inorgânicas. Nesse estudo foram selecionados grupos amino para reagir com ozônio. Foi concluído que aminas, como amônio não reagem com ozônio. Esse resultado é favorável para a ozonização, pois a amônia não aumenta a demanda de ozônio, diferentemente do que ocorre no uso do cloro.

Além desses fatores, a temperatura também exerce influência na taxa de decomposição do ozônio, conforme mostra a Figura 2.3, que apresenta a concentração de ozônio em água pura, em função do tempo, para diferentes temperaturas.

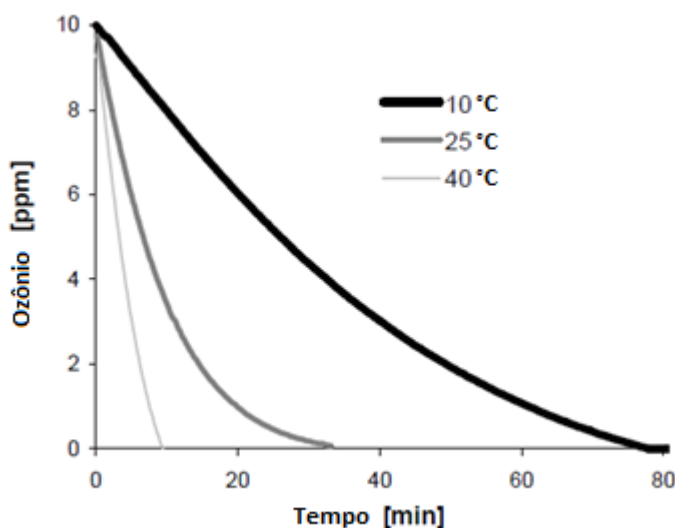


Figura 2.3: Concentração de ozônio em água pura, em função do tempo para temperaturas de 10, 25 e 40°C.

Fonte: Ericksson (2005).

#### 2.1.4.2 Unidade de ozonização

Uma unidade de ozonização compreende 4 etapas: preparação do gás de alimentação, geração de ozônio e transferência de ozônio para a água e destruição do ozônio residual que sai do sistema na forma gasosa. A Figura 2.4 apresenta um esquema básico de uma unidade de ozonização.

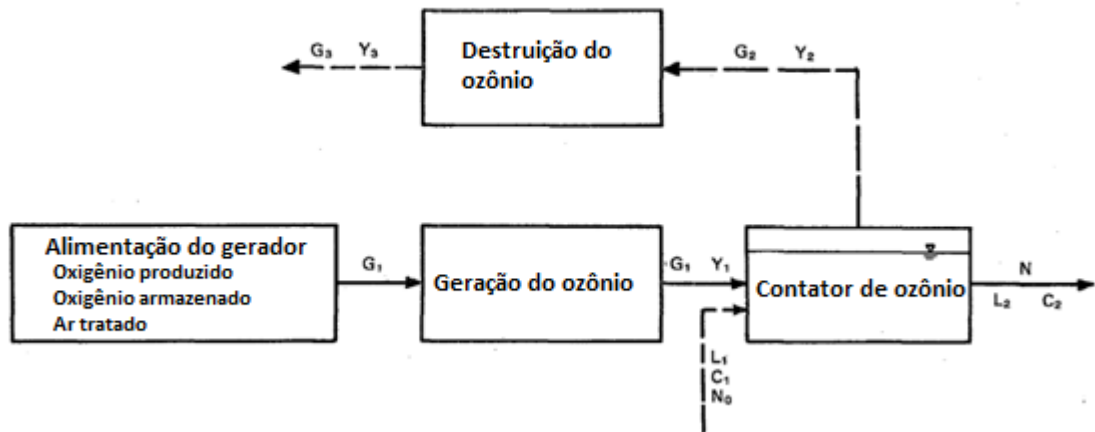


Figura 2.4 Esquema básico de uma unidade de ozonização.

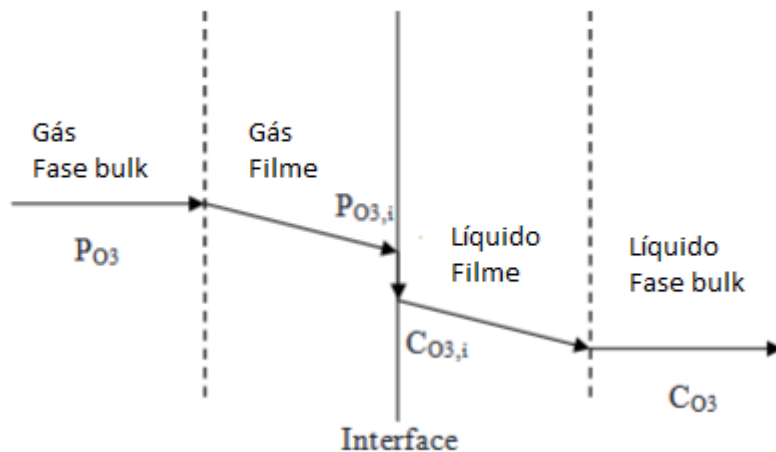
Fonte: USEPA (2006).

#### 2.1.4.3 Geração de ozônio

A geração do ozônio é realizada no local em que se deseja aplicar esse gás. Industrialmente ele pode ser gerado por três técnicas: exposição ao ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga elétrica - esta é a mais empregada para esse fim.

A descarga elétrica acelera os elétrons livres presentes na mistura gasosa que passa pelas placas do gerador de ozônio. Como consequência, ocorre uma sucessão de choques entre elétrons e átomos dos gases da mistura. O elétron, ao se chocar com o átomo de oxigênio, perde energia cinética, parte da qual é transferida a esse átomo e pode, ocasionalmente, excitá-lo. O estado orbital de um ou mais elétrons muda, propiciando a formação de radicais e conseqüentemente a produção de ozônio. Esse fenômeno é conhecido como Efeito Corona.

Para obter-se uma maior geração de ozônio, deve-se se atentar a quatro fatores importantes. Um deles é relacionado com a qualidade da alimentação que entra no gerador, portanto é uma condição de operação. Os outros três são parâmetros de projeto, como energia fornecida pelo gerador, geometria da célula de descarga e



temperatura da célula.

## **Alimentação**

A qualidade do gás que entra no sistema, além de afetar a produção de ozônio, também influencia a vida útil da célula do gerador. A fração de oxigênio na alimentação está diretamente ligada com a fração de ozônio que sairá do gerador. Se a alimentação for ar, que possui uma fração mássica de aproximadamente 21% em massa, o produto terá uma fração mássica de ozônio que varia entre 1 a 4%. Ao utilizar oxigênio puro, será formado um produto que contém entre 4 a 14% de ozônio em massa.

O ar além de gerar produtos mais pobres em ozônio, pode formar ácido nítrico, devido à umidade presente. No ar existem também partículas que podem entrar na célula e interferir na geração de ozônio. Para evitar esses problemas, o ar deve ser preparado para entrar no gerador. Isto é feito colocando-se filtros para remoção de partículas e materiais dessecadores, como a sílica em gel e o cloreto de cálcio., para a remoção da umidade. A umidade absoluta do ar deve necessariamente estar abaixo de  $1 \text{ m}^3/\text{Kg}$  e preferencialmente abaixo de  $0,1 \text{ m}^3/\text{Kg}$ .

O oxigênio puro pode ser obtido por unidades PSA (*Pressure Swing absorbers*), que possibilitam produzir uma corrente enriquecida em oxigênio, entre 80 e 95% de oxigênio. Também existem alguns inconvenientes no uso de tais unidades, como a necessidade da aquisição de equipamentos e área física para implantá-los e custo energético extra. A energia requerida para um sistema que usa ar como alimentação demanda entre 14 a 18 kWh/KgO<sub>3</sub>, e para um usando oxigênio puro, a demanda é entre 20 a 40 kWh/KgO<sub>3</sub>, (Smith, 2002).

Mahmoud (2006) estudou a influência da vazão de entrada da alimentação no gerador. Seus resultados indicaram que o aumento da vazão da alimentação provocava a diluição do ozônio produzido; logo, gerava um produto menos concentrado em ozônio. De forma contrária, como aumento da vazão de entrada, aumentava a produção global de ozônio. Isso porque o aumento da vazão implica uma maior quantidade de oxigênio passando pela célula de geração.

## **Energia de entrada**

A energia de entrada, aplicada entre os eletrodos da célula, depende da frequência e da diferença de potencial existe entre os eletrodos. Recentemente, era aplicada aos geradores a frequência de rede, e variava-se a voltagem para modificar energia de entrada. Esta prática é limitada, pois altos picos de voltagem estressam os dielétricos, resultando em falhas mais frequentes. Além disso, a relação entre a saída de ozônio e a voltagem aplicada não é linear. O avanço da tecnologia levou ao uso do controle da frequência para variar a energia de entrada. Ao operar em altas frequências e baixas voltagens, o estresse nos dielétricos é minimizado, o controle da saída de ozônio é mais simples, pois a relação entre frequência e saída de ozônio é linear, (Smith, 2002).

## **Projeto de célula de descarga**

A configuração da célula de descarga do gerador é crítica para garantir uma maior produção de ozônio. É importante que a energia entregue seja uniformemente distribuída nos dielétricos e entre eles a fim de evitar concentração de energia térmica. As geometrias básicas são duas: pratos planos paralelos e tubos concêntricos.

A configuração em Pratos de Otto é formada por duas placas paralelas, dielétricas de vidro. Essas unidades são projetadas para operar em vácuo. A alimentação é sugada pelas duas extremidades das placas, e o produto de saída é retirado pelo centro das placas por um tubo, (Smith, 2002).

A Figura 2.5 apresenta um o gerador de ozônio tipo Prato de Otto.

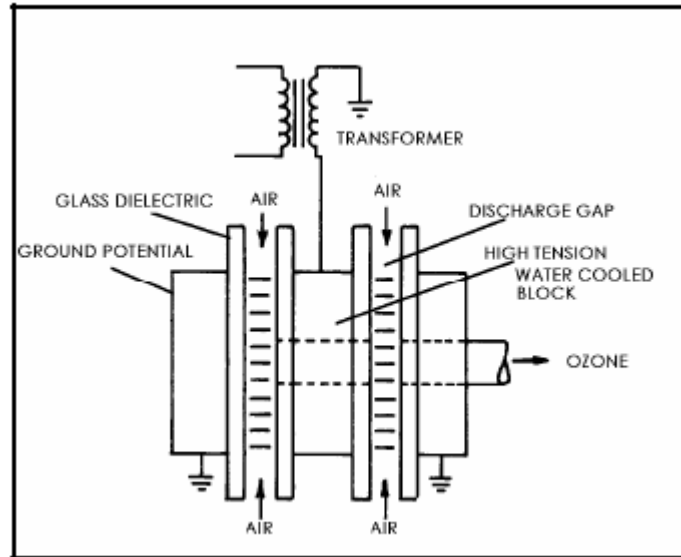


Figura 2.5: Gerador de ozônio tipo Prato de Otto.

Fonte: Smith (2002).

Os modelos de tubos concêntricos são de uso mais comum e podem ser de configuração vertical ou horizontal. O modelo vertical proporciona um resfriamento mais eficiente. Contudo, caso haja falha de algum tubo na configuração horizontal, um simples sistema de fusão permite que os demais tubos continuem operando; na vertical, por sua vez, a falha irá causar a inundação do tubo e conseqüentemente um curto-circuito.

A Figura 2.6 apresenta geradores de tubo horizontal e de tubo vertical.

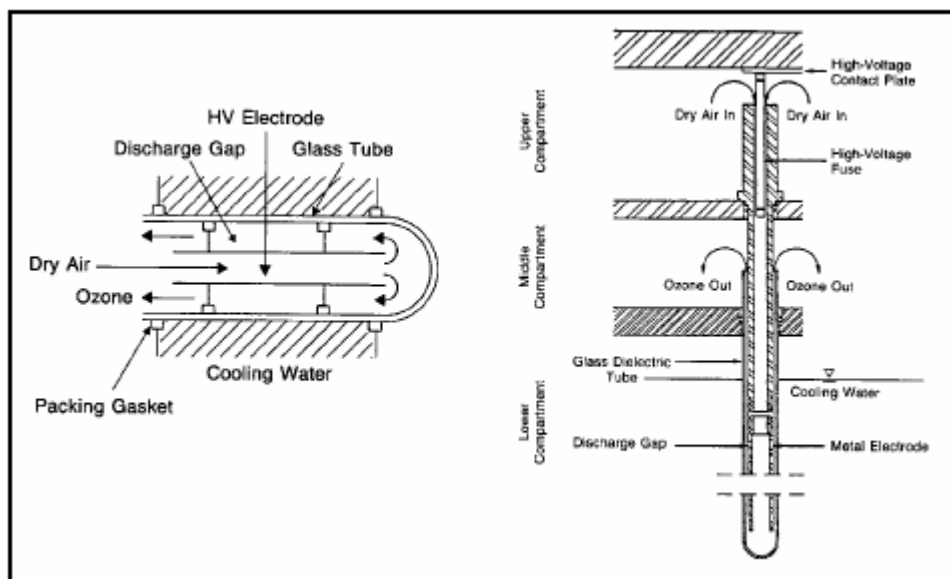


Figura 2.6: Gerador de ozônio de tubos concêntricos horizontal (à esquerda) e vertical (à direita).

Fonte: Smith (2002).

## Temperatura

A ozonização é um processo ineficiente do ponto de vista energético. A energia teórica para formar um grama de ozônio é de 0,83W.h, contudo na prática são necessários entre 14 e 18W.h. Considerando todos os componentes do gerador, esse valor chega a pelo menos 30W.h (Richter, 1991).

Cerca de 80% da energia fornecida aos dielétricos é convertida em energia térmica, elevando as suas temperaturas e a do gás entre eles. Isto afeta negativamente a geração de ozônio por duas razões: estressa os dielétricos e pode causar a decomposição térmica do ozônio (Smith, 2002).

### 2.1.4.4 Solubilidade em água do ozônio

A maioria dos gases tem sua solubilidade em água diminuída com o aumento da temperatura, esse comportamento também é notado para o ozônio, como pode ser observado na Tabela 6. O ozônio é bastante solúvel em baixas temperaturas.

A concentração de ozônio na água segue a Lei de Henry e é dependente da temperatura da solução aquosa e também da pressão parcial (ou concentração de ozônio) acima do líquido. Esta relação é representada pela Equação (19):

$$H = \frac{Y}{X} \quad (19)$$

Onde H é a constante de Henry, Y é a pressão parcial do gás na mistura gasosa acima do líquido e X é a fração molar de gás dissolvido no nesse líquido.

Tabela 6: Solubilidade do gás ozônio em diferentes temperaturas e concentrações de ozônio nesse gás sobre o líquido.

Temperatura da água(°C)	Constante de Henry (atm/mol)	Concentração de ozônio no gás (mg.L <sup>-1</sup> )	Solubilidade (g.m <sup>3</sup> )
0	1,94	12,07	12,47
5	2,18	12,07	11,09
10	2,48	12,07	9,75
15	2,88	12,07	8,40
20	3,76	12,07	6,43
25	4,57	12,07	5,29
30	5,98	12,07	4,04
0	1,94	18,11	12,47
5	2,18	18,11	11,09
10	2,48	18,11	9,75
15	2,88	18,11	8,40
20	3,76	18,11	6,43
25	4,57	18,11	5,29
30	5,98	18,11	4,04
0	1,94	24,14	16,62
5	2,18	24,14	14,79
10	2,48	24,14	13,00
15	2,88	24,14	11,19
20	3,76	24,14	8,57
25	4,57	24,14	7,05
30	5,98	24,14	5,39
0	1,94	36,21	24,92
5	2,18	36,21	22,18
10	2,48	36,21	19,50
15	2,88	36,21	16,79
20	3,76	36,21	12,86
25	4,57	36,21	10,58
30	5,98	36,21	8,09

Fonte: USEPA (1986).

#### 2.1.4.5 Transferência de massa

A transferência de massa da fase gás para a fase líquida é fundamental no processo de ozonização. Transferência de massa ou absorção de um componente na fase gasosa para a fase líquida pode ser explicada pela teoria de filme duplo de Lewis and Whitman. De acordo com essa teoria, existem duas resistências em série que o gás deve penetrar para



alcançar a fase líquida. Essas resistências são o filme líquido e o gasoso. A concentração do componente é uniforme nos seios do líquido e do gás. A espécie transportada passa pelo filme gasoso, diminuindo sua concentração até chegar à interface líquido-gás. Nesse ponto, há o equilíbrio do gás entre a fase gasosa e a líquida, representado pela lei de Henry. Após a interface, o componente entra no filme líquido, e sua concentração decresce até a concentração do seio do líquido. A resistência da fase gasosa é desprezada por ser muito menor do que a da fase líquida. Portanto, o interesse está em determinar o coeficiente de transferência de massa para a fase líquida ( $K_{LA}$ ), (Beltrán, 2005).

A Figura 2.7 representa o percurso da espécie durante a transferência de massa.

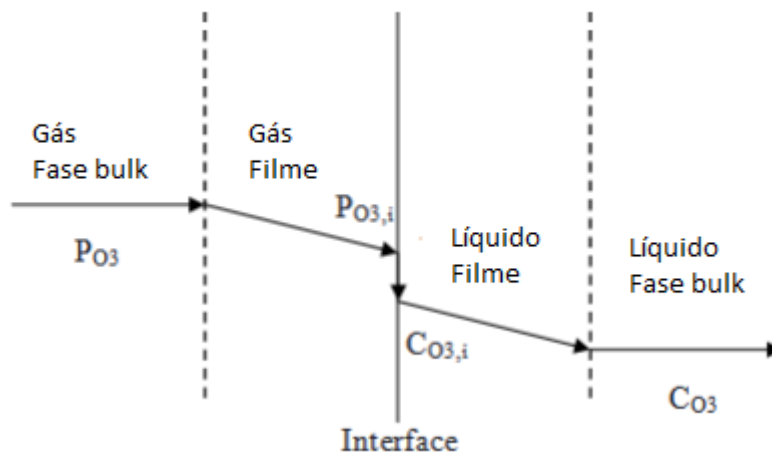


Figura 2.7 Transferência de massa entre as fases líquida e gasosa.

Na Figura 2.7, a  $PO_3$  é a pressão parcial do ozônio na fase gasosa, a  $PO_{3,i}$  é a pressão parcial do ozônio na interface, que está em equilíbrio com o ozônio na fase líquida,  $CO_{3,i}$ . A  $CO_3$  é a concentração de ozônio no seio do líquido.

No processo de ozonização, o ozônio reage com poluentes orgânicos presentes na água, e muitas reações envolvendo a sua decomposição ocorrem. Ao passo que a taxa dessas reações aumenta a transferência de ozônio aumenta muito. Isso ocorre porque o ozônio dissolvido é consumido rapidamente tanto em reações de oxidação como nas de decomposição. Como resultado, o valor do  $K_{LA}$  cresce na presença de reações químicas, e esse acréscimo é expresso por um fator de aceleração (*enhancement factor*), representado pela letra E.

$$E = \frac{(K_{La})_E}{K_{La}} \quad (20)$$

Segundo Binnie (2002), a transferência do ozônio produzido para a água pode chegar a 90% caso o módulo de contato seja bem projetado. Conforme Richter (1991), são empregados os métodos de transferência de ozônio para a água listados a seguir:

- espargir a água numa atmosfera rica em ozônio;
- misturar o ar ozonizado à água, através de injetores, como o Venturi;
- aplicar ar ozonizado na parte inferior de uma torre de percolação;

- d) aplicar o ar ozonizado através de difusores porosos instalados no fundo de câmaras de contato;
- e) empregar um misturador tipo rotor mecânico.

Mahmoud (2006) estudou a influência da vazão de mistura gasosa contendo ozônio na transferência de massa para a fase líquida. O gás passava por um difusor no fundo do reator para promover uma melhor transferência de massa. Foram testadas duas vazões, e medidas as concentrações de ozônio na água e conseqüentemente determinando seu  $K_{LA}$ . Para as velocidades de 43,0 e 68,4  $Lh^{-1}$ , foram obtidas concentrações de 19 e 6,7  $mg.L^{-1}$ , respectivamente. O  $K_{LA}$  foi de 2,20  $min^{-1}$  para a maior vazão, e de 0,39  $min^{-1}$  para a menor.

## 2.2 Reúso de água

Pode-se entender o reúso como o aproveitamento de efluente após uma extensão ou não de seu tratamento, com ou sem custos adicionais. De uma forma mais abrangente, o reúso compreende o uso racional e eficiente da água, controle de perdas e desperdícios e a minimização de produção de efluentes e de consumo de água.

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, as formas de reúso são: reúso indireto não planejado, reúso indireto planejado e reúso direto planejado.

O reúso indireto não planejado ocorre quando os efluentes, depois de tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas, para serem utilizadas a jusante, de maneira controlada, no atendimento de algum uso benéfico.

O reúso indireto planejado da água pressupõe que exista também um controle sobre as eventuais novas descargas de efluentes no caminho, garantindo assim que o efluente tratado estará sujeito apenas a misturas com outros efluentes que também atendam ao requisito de qualidade do reúso objetivado.

Reúso direto planejado das águas: ocorre quando os efluentes, após tratados, são encaminhados diretamente de seu ponto de descarga até o local do reúso, não sendo descarregados no meio ambiente. É o caso com maior ocorrência, destinando-se a uso em indústria ou irrigação.

Reciclagem da água é o reúso interno da água, sem sofrer qualquer tipo de tratamento ou ir para descarte. Essa é uma prática comum em indústrias como a de processamento de cana-de-açúcar.

Recuperação da água (Water Reclamation) é todo o tratamento aplicado ao efluente, para adequá-lo a um determinado reúso.

### 3 Recuperação de água em lavagem de veículos

O efluente de lavagens de veículos contém sólidos em suspensão, o que confere elevada turbidez ao efluente (cerca de 200 NTU). Mesmo após a caixa de separação de óleo e lama, há a presença de óleo emulsionado, cuja estabilidade é aumentada pela presença de surfactantes. O odor é uma característica típica dos efluentes de lavagem de veículos, devido à presença de sulfetos. Além disso, há a presença de micro-organismos como E.coli.

Tabosa (2003) estudou a recuperação de água de lavagem de ônibus por meio de um processo de separação física, que foi batizado de FF (Floculação-Flotação). A inovação dessa técnica é a floculação assistida por bolhas de ar e pela hidrodinâmica do equipamento. Diferentemente dos processos de mistura de floclulantes convencionais, que usam agitadores mecânicos, foi empregado nesse estudo o processo de floculação pneumática em linha. Neste, o ar promove a mistura do floclulante e adere-se aos floclulos, formando floclulos aerados, que flutuam sobre a água. O grande benefício desta técnica é a remoção de sólidos suspensos, que causariam entupimento de equipamentos e arranhariam os veículos. A turbidez do efluente desta lavagem era de 90 NTU, e foi alcançada com esse tratamento uma redução de 94% deste parâmetro, passando de 90NTU para 6NTU. Além disso, caso a técnica fosse empregada na totalidade da lavagem, ela eliminaria completamente os efluentes líquidos dessa empresa.

Zaneti et al (2008) estudaram o processo FFC (Floculação-Flotação em Coluna) na recuperação de água de uma lavagem de ônibus. Nesse processo, a mistura do floclulante é hidrodinâmica, através de uma serpentina. A separação dos floclulos gerados ocorria na coluna e era promovida a geração de bolhas, que eram produzidas pela injeção de ar comprimido, que era introduzido na sucção de uma bomba centrífuga multifase (BCMF). O ar comprimido, ao encontrar uma região de menor pressão, despressuriza-se formando bolhas. A empresa em questão já possuía uma unidade de tratamento, contudo, o FFC apresentou-se muito mais compacto, reduzindo a 45% a área necessária para a mesma capacidade. Além disso, o FFC requer um menor número de equipamentos e controle de operação.

Etchepare (2011) estudou o emprego do FCC em lava rápidos comerciais (LRC). Nesse trabalho, ele constatou a ineficiência da caixa de separação de água e óleo, o que levou a alta concentração de surfactantes no efluente (10 vezes superiores ao limite imposto pela legislação, que é de 2 mg.L<sup>-1</sup>). Outra característica do efluente do LRC foi uma elevada concentração de micro-organismos E.coli (5,2E+02N.M.P.100mL<sup>-1</sup>).

Primeiramente, usando o apenas o processo FCC, foi obtida uma água clarificada, contudo com alta concentração de E.coli, então ele partiu para a cloração em nível de bancada. Foram realizados ensaios para determinar o *breakpoint* da água e ensaios variando o tempo de contato de cloro para uma determinada concentração de cloro a fim de destruir a E.coli.

O *breakpoint* determinado dessa água foi de 15mg.L<sup>-1</sup> de cloro. A quantidade inicial de E.coli era de 1600 NPM.100ml. Após a aplicação de 1, 5 e 10 mg.L<sup>-1</sup> de cloro pelos tempos de contato de 30, 120 e 240 minutos em cada ensaio, não houve eliminação de E.coli, permanecendo a concentração de E.coli em torno de 1600 NPM.100ml. Ao usar

uma concentração de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ , houve redução de E.coli que ultrapassou o limite inferior de detecção do método usado,  $1,8 \text{ NMP.100ml}$ , para um tempo de 240 minutos. Para uma concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro, foi atingido esse limite nos três tempos de contato usados.

Foi realizada também uma análise teórica e prática do balanço de massa com relação ao  $\text{Cl}^-$  na água de reúso da lavagem. Foram considerados percentuais de reciclo de 70 e 80%. A concentração maior de  $\text{Cl}^-$  ocorreu para um reciclo de 80%, que foi de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  para a teórica e  $325 \text{ mg.L}^{-1}$  para a prática. Esse resultado mostra que concentração de íons  $\text{Cl}^-$  não atingi o limite de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ . Contudo, dependendo da demanda de cloro do efluente, esse valor poderia ser atingido.

## **4 Materiais e Métodos**

Este capítulo apresenta todos os procedimentos técnicos empregados nas atividades durante as realizações dos ensaios em escala real e em de bancada. Todos os estudos foram realizados durante o período de iniciação científica no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS.

Todas as etapas de tratamento foram realizadas por mim. A operação da planta piloto, que inclui a o equipamento FCC, os geradores de ozônio Também realizei os ensaios de bancada e as análises de turbidez, condutividade e pH.

### **4.1 Escala real**

A empresa onde o estudo de recuperação de água foi realizado é uma concessionária de veículos. Nesta empresa, esses vêm importados da china por meio de navios. Para proteger a lataria desses veículos de eventuais arranhões durante a viagem, é utilizada uma cera. À medida que esses veículos chegam à concessionária, eles são estacionados na empresa à espera de sua lavagem a fim de remover a cera.

Devido ao prévio conhecimento das características de efluentes de lavagem, não foi realizada a caracterização do efluente, e a coleta e a análise dos efluentes brutos, do FCC e ozonizados são realizadas simultaneamente.

#### **4.1.1 Processo FCC**

No box de lavagem, a água escorre para a caixa separadora de óleo e lama, e em seguida é direcionada para um tanque para sua armazenagem. A primeira etapa de tratamento é a etapa de floculação-flotação em coluna (FFC). Nessa etapa, o efluente possui elevada turbidez (200 NTU), forte odor, óleos, além dos produtos usados na lavagem. No FCC, são removidos sólidos suspensos, micro-organismos e óleos. Esse novo efluente possui ainda forte odor, espumas e presença de micro-organismos. O processo é representado pela Figura 4.1.

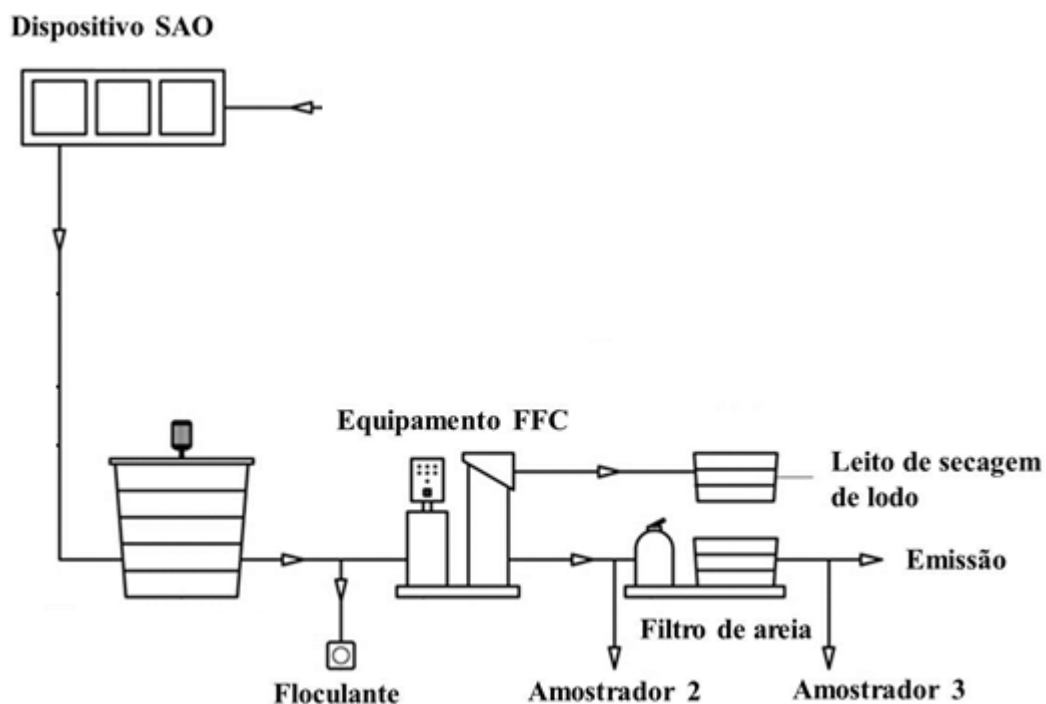


Figura 4.1 Esquema do tratamento primário que dá origem ao efluente que é submetido ao processo de ozonização.

#### 4.1.2 Processo de ozonização

O efluente do FFC é bombeado para um tanque com capacidade nominal de 15 m<sup>3</sup>, onde a água é recirculada por uma bomba e o ozônio é aplicado. O método de aplicação do ozônio é por um dispositivo Venturi. A água é capturada pelo fundo do tanque pela bomba, passa por uma tubulação conectada, por meio do Venturi, aos dois geradores de ozônio e por fim é despejada pelo topo do tanque. Esse processo ocorre 22 horas por dia, sendo o tempo controlado por um aparelho temporizador.

Como o objetivo do processo é o reúso da água, existe um tanque localizado no teto do box de lavagem, que recebe água do tanque de recirculação. É a esse tanque que os operadores da lavagem têm acesso direto. Aos mesmos operadores são solicitadas informações quanto aos aspectos estéticos da água, como odor e presença de espumas.

#### 4.2 Escala de bancada

O procedimento nos ensaios em bancada é diferente dos em escala real, porém a vazão e a pressão de entrada do ar no gerador são as mesmas usadas na escalar real. Aqui, a água que sai do efluente do FCC é coletada e é usada para preencher um frasco lavador com capacidade de 3L. A ozonização é realizada na própria lavagem. O frasco é conectado ao gerador de ozônio por uma mangueira de silicone. A entrada do gás no frasco é pelo topo, o gás é conduzido por um bastão oco ao fundo do frasco onde é então difundido na água. São variados os tempos de ozonização: 10, 30, 60 e 120 minutos.

Também é notado durante os ensaios em bancada que há a perda de gás ozônio. Para estimar essa perda, é colocado um frasco lavador em série preenchido com uma solução de iodeto de potássio. Após a ozonização, a solução de iodeto de potássio, que

inicialmente era incolor, passa a ser alaranjada. Agora, amostras são recolhidas e tituladas com tiosulfato de sódio a fim de determinar a concentração de iodato de potássio, que é diretamente proporcional à concentração de ozônio reagido com o iodeto de potássio, e então pode-se obter uma estimativa da quantidade de ozônio gerado.

A Figura 4.2 apresenta os materiais usados para o ensaio de ozonização a nível de bancada, com os frascos lavadores.



Figura 4.2 Materiais para a ozonização em escala de bancada

### 4.3 Análises

A Tabela apresenta os parâmetros analisados em laboratório externo e o método utilizado.

Tabela 7: Análises realizadas em laboratório externo.

Parâmetro	Método
DBO5	Standar Methods 5210 B
DQO	POP DFQ15
Sulfetos	Standar Methods S2- F
Surfactantes	Standar Methods 5540 C
Coliformes Fecais (E.coli)	Standar Methods 9223 B
Coliformes totais	Standar Methods 9223 B

As análises seguiram o *Standard Methods for Examination of Water Wastewater, 21<sup>st</sup> Edition*.

Tabela 8: Análises realizadas no LTM.

Parâmetro	Método
pH	Standard methods – 4500 H+
Turbidez	Standard methods – 2130 B
Condutividade	Standard methods – 2520 B

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Escala real

O efluente do FCC apresenta-se clarificado, porém com odor desagradável e espuma, além da alta concentração de E.coli. Após a etapa de ozonização, foi observada a eliminação total de espuma, que não foi notada mesmo durante o uso do jato de lavagem. Embora o sulfeto esteja em concentração acima do valor limite de emissão segundo a resolução Consema n.º 128/2006, não foi mais percebido a presença de odor na água ozonizada. Não foi notada mais a presença de espuma. O aspecto estético da qualidade da água recuperada também é identificado pela remoção dos compostos que causam o odor e a espuma: sulfetos e surfactantes, respectivamente. A ozonização promoveu a eliminação da E.coli abaixo do limite de detecção do método empregado, 1,8 NPM.100ml. Também houve redução dos coliformes totais.

A Tabela 9 mostra as características do efluente do FCC e do ozonizado.

Tabela 9: Características do efluente do FCC e do ozonizado.

Parâmetro	Efluente do FCC	Efluente Ozonizado	Resolução consema n.º 128/2006
<b>pH</b>	6,8	7,1	6 – 9
<b>Condutividade (<math>\mu\text{S}</math>)</b>	1128	1068	-
<b>Turbidez (NTU)</b>	21	10	-
<b>DBO (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b>	290	60	180
<b>DQO (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b>	415	96	400
<b>Sulfeto (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b>	1,5	0,6	0,2
<b>Surfactantes (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b>	4,1	1,3	2
<b>Coliformes totais (NPM.100ml)</b>	6,30E+05	3,60E+04	-
<b><i>E. coli</i> (NPM.100ml)</b>	1,70E+01	< 1,8E+00	1,50E+05

Houve boa redução de DQO e DBO, que levou os respectivos parâmetros a índices inferiores ao padrão de emissão da Consema 2006, que é de 400  $\text{mg.L}^{-1}$  para DQO e de 180  $\text{mg.L}^{-1}$  para DBO. Nota-se que ambos estavam fora desse limite antes da etapa de ozonização.

A turbidez está ligada aos sólidos em suspensão na água. Embora após a etapa de ozonização haja filtro de areia, a remoção de tal quantidade de sólidos não pode ser creditada somente a isso.



## 5.2 Escala de bancada

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de bancada, e os limites de emissão pela resolução da Consema n.º 128/2006.

Tabela 10: Influência do tempo de ozonização nas características da água.

Parâmetro	10 min	30 min	60 min	120 min	Resolução Consema n.º 128/2006
<b>Condutividade</b> ( $\mu\text{S}$ )	853	784	859	1015	-
<b>Turbidez (NTU)</b>	2,8	1,5	0,8	1	-
<b>DQO (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b>	184	139	144	129	400
<b>Surfactantes</b> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1,58	0,53	2,23	0,2	2
<b>Coliformes</b> <b>totais</b> (NPM.100ml)	6,61E+03	1,15E+03	1,80E+00	1,80E+00	-
<b>E.Coli</b> (NPM.100ml)	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	1,50E+05

Como pode ser observada na Tabela 10, a concentração de E.coli foi reduzida a níveis abaixo do limite de detecção do método empregado para todos os tempos de ozonização. Já os coliformes totais atingiram essas concentrações a partir de 60 minutos.

A condutividade atinge um valor mínimo em 30 minutos, e como explicado anteriormente, isso se deve a presença de ar dissolvido. A partir de uma determinada concentração, o ar deve aumentar o valor medido de condutividade. Contudo, para a concentração obtida até 30 minutos, o ar atua no sentido contrário.

A DQO parece ser influenciada pelo tempo de ozonização, apresentando uma diferença de 30%, entre a amostra ozonizada por 10 minutos e a ozonizada por 120 minutos. Os surfactantes apresentam redução de quase 90% para as mesmas amostras.

A remoção de turbidez na escala real, como comentado anteriormente, não podia ser creditada somente a presença do filtro. Os testes em bancada confirmam essa ideia, pois houve maiores remoções de turbidez para as amostras que foram ozonizadas por mais tempo.

Foi percebido durante os ensaios de ozonização em escala real e em escala de bancada que parte do gás ozônio era perdida nesse processo. Na escala real era difícil mensurar a quantidade de gás perdida, pois o mesmo saía do tanque de recirculação pelo topo, junto com água recirculada. Já nos ensaios em bancada foram realizados testes grosseiros para uma estimativa da quantidade de ozônio perdida no processo de ozonização. O frasco de 3 litros, que continham o efluente do FFC, era conectado por uma mangueira de silicone a outro frasco lavador, de capacidade de 1 litro. Esse frasco era preenchido com iodeto de potássio, que era oxidado a iodato pelo ozônio. Após a ozonização, era medido o ozônio perdido via titulação iodométrica. De acordo com as medições, cerca de 50% do ozônio era perdido no primeiro frasco.

## **6 Conclusões e Trabalhos Futuros**

### **6.1 Escala real**

Foram alcançados aspectos estéticos excelentes da água recuperada pelo processo de ozonização. A eliminação do odor e da espuma foi percebida pelos operadores da lavagem e foi confirmada pelos resultados obtidos de remoção de sulfetos e surfactantes.

O ozônio foi extremamente eficaz na eliminação do E.coli, pois reduziu a presença desse micro-organismo a níveis inferiores ao limite de detecção do método usado para a medição. Houve mais de 90% de redução dos coliformes totais, o que comprova o alto poder desinfetante do ozônio.

A turbidez foi reduzida pelo ozônio ainda que haja o filtro pós-FFC. Embora não tenha sido objetivo deste trabalho avaliar a eficiência do FFC, na oportunidade dos ensaios pode-se notar que o efluente pós-filtro possuía turbidez maior que a água ozonizada. Também é sabido que o ozônio auxilia o processo de coagulação, e pode ter promovido a sedimentação dos sólidos suspensos no fundo do tanque de recirculação.

### **6.2 Escala de bancada**

As condições usadas na ozonização em bancada foram suficientes para eliminar totalmente o E.coli em qualquer um dos tempos empregados. Os coliformes totais também foram reduzidos abaixo do limite de detecção.

A turbidez foi reduzida pela ozonização, alcançando o menor valor para 60 minutos. A DQO apresentou pequena diferença de valores para os tempos de ozonização usados.

Os surfactantes apresentaram também redução brusca de concentração. Visualmente não foi notada a presença de espumas e isso foi confirmado pelos valores reduzidos de surfactantes.

### **6.3 Trabalhos Futuros**

Conforme os experimentos para estimar a perda de ozônio no processo de ozonização, cerca de 50% do ozônio gerado, também pode ser constatado pelo odor do gás que houve perdas no ensaio em escala real. Ainda que no processo em escala real haja melhor eficiência no processo de transferência de massa, há perdas que fazem com que o ozônio seja percebido por quem esteja ao redor do tanque de recirculação. A transferência de massa nos ensaios em escala real foi promovida pelo dispositivo Venturi. Como a água recirculada e o ozônio eram descarregados pelo topo do tanque, esse gás escapava pela saída do topo, em uma espécie de curto-circuito.

Para melhorar a eficiência de ozonização é necessário promover uma melhor transferência de massa. Com isso, reduz-se a quantidade necessária de ozônio a ser produzida, que está diretamente associada à energia elétrica consumida; também é reduzido o número de geradores de ozônio.

Uma forma simples de melhorar a transferência de massa poderia ser introduzir uma câmara de contato após a injeção de ozônio pelo dispositivo Venturi. A primeira etapa de transferência é realizada por este dispositivo, e após isso, na câmara de contato, seria absorvido o ozônio não transferido na primeira etapa.

## 7 Referências

- Almeida .C. M. M. Desinfecção com dióxido de cloro. Sociedade Portuguesa de Química, Boletim SQP nº 105, p. 21-29 2009.
- Almeida E., Assalini M.R., Rosal M.A., Durán N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. Quím. Nova, v.27, n.5,p. 818-824, São Paulo, 2004.
- Beltrán, F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. 1st ed. Lewis Publishers, Spain, 358 p., 2005.
- Binnie .C, Kimber .M, Smethurst .G. Basic water treatment. Thomas Telford Publishing, London, 291 p., 2002.
- Cerna, L. A. C. Degradação da Amônia em Efluentes com Ácido de Caro. 2008. 92 p. Dissertação de Mestrado - Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio, Brasil, Rio de Janeiro, 2008.
- CETESB. Reuso de Água. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/39-Reuso-de-%C3%81gua>. Acessado em 12/01/2013.
- Dantas .A. D. B, Di Bernard .L, Paschoalato .C. Dióxido de cloro no tratamento de água, São Carlos, SP. Rima, 2008.
- De Mattos L., Shiraishi K.A., Braz A.D. e Fernandes J.R. Quimica Nova, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.
- Eriksson, M. Ozone chemistry in aqueous solution -Ozone decomposition and stabilization. Licentiate Thesis - Department of Chemistry. (2005). 35 p. Royal Institute of Stockholm, Sweden, 2005.
- Etchepare, R. G. Integração de Processos no Tratamento de Efluentes de Lavagem de Veículos para Reciclagem de Água. 2012. 133 p. Dissertação de Mestrado - programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.
- Glaze, W. H., Kang, J. W. & Chapin, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. Ozone: Sci. Eng., v. 9, 335–352, 1987.
- Gordon, G; Tomiyasu, H.; Fukutomi, H. kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. Inorganic Chemistry. v.24, n. 19, p. 2962-2966, 1985.
- Greenwood, N.; Earnshaw, A. Chemistry of the elements. 2nd ed. Oxford, Boston, 1340 p., c1997.
- Hoigné, J.; Bader, H. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-I. Water Research, v. 17, n. 2, p. 173-183, 1983.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <http://www.censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?dados=8>. Acessado em 10/02/2013.

- Jardim, W. F.; Barêa, C. P. A. Caderno Temático: Processos oxidativos avançados. Volume 3, 2004.
- Jardim, W. F.; Canela, M. C. Caderno Temático: Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. Volume 1, 2004.
- Langlais, B.; Reckhow, D. A.; Brink, D. R. Ozone in water treatment: application and engineering. Lewis publishers inc., 1991.
- Mahmoud, A. Avaliação de Métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Ramazol.B. (2006). 94.p. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2006.
- Martins, L. M. Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o Seu Reúso. (2011). 109 p. Dissertação de Mestrado-Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Brasil, Piauí, 2011.
- Metcalf, Eddy. In: Asano T, Burton FL, Leverenz HL, Tsuchihashi R, Tchobanoglous G. Water Reuse: Issues Technologies, and Applications. 1sted. New York: McGraw-Hill, 2007.
- Meyer, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública, Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p.99-110, 1994.
- Ministério da Saúde do Brasil. Norma de qualidade de água para consumo humano, Portaria nº 518, de 26 de março de 2004.
- PERES, F. A. S. Tratamento de Águas de Resfriamento com Peróxido de Hidrogênio. (2006). 94 p. Dissertação de Mestrado - Ciência dos Materiais e Metalurgia. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- Richter .C.A, Tratamento de água: Tecnologia atualizada. Editora Edgard Blucher LTDA. 332 p., 1991.
- Silva, A. C. Degradação de Corante em Meio Salino por Ozonização. (2006). 181 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- Smith, W. Principle of Ozone Generation Disponível em <http://watertecengineering.com/TZ000002%20Principles%20of%20Ozone%20Generation.pdf>. Acessado em 5/02/2013.
- Stahelin, J.; Buehler, R. E.; Hoigne, J. Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis 1.H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>- and H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>- as intermediates. Journal of Physical Chemistry, v. 88, n.22, p. 2560-2564, 1984.
- Tabosa, E. O. Tratamento e Reuso das Águas de Lavagem de Veículos. XIX Premio Jovem Cientista-2003-Água-Fonte da Vida. Departamento de Engenharia de Minas, Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental. 19 p., 2003.
- U.S. Environmental Protection Agency. Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual. EPA 815-R-99-014, 330 p., 1999.
- U.S. Environmental Protection Agency. Design Manual Municipal Wastewater Disinfection. EPA-625-1-86-021, 247 p., 1986.
- Winward, G.P., Avery L. M., Stephenson T., Jefferson B. Chlorine disinfection of grey water for reuse: Effect of organics and particles. Water Research, v. 42, n. 1-2, p. 483-491, 2008.

---

Zaneti, R., Etchepare, R., Rubio, J. Riscos químicos e microbiológicos do reúso de água na lavagem de veículos. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre. Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Editora da ABES, 2008, v. II. p. 1-14.