

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

DESINFECÇÃO DE EFLUENTES DE ETE COM OZÔNIO
PARA USO AGRÍCOLA

Doralice Meloni Assirati

Campinas
2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

DESINFECÇÃO DE EFLUENTES DE ETE COM OZÔNIO PARA USO AGRÍCOLA

Autora: Doralice Meloni Assirati

Orientador: Bruno Coraucci Filho

Coorientador: José Roberto Guimarães

Dissertação de Mestrado apresentada à
Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de
Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da
Universidade Estadual de Campinas, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
mestre em Engenharia Civil, na Área de
Concentração de Saneamento e Ambiente.

Campinas

2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

As76d

Assirati, Doralice Meloni

Desinfecção de efluentes de ETE com ozônio para
uso agrícola / Doralice Meloni Assirati.--Campinas, SP:
[s.n.], 2005.

Orientador: Bruno Coraucci Filho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo.

1. Ozônio. 2. Desinfecção e desinfetantes. 3. Água
reutilização. 4. Águas residuais. 5. Esgotos. 6. Águas
residuais – Purificação. I. Coraucci Filho, Bruno. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Titulo em Inglês: Disinfection of municipal wastewater with ozone for agricultural use.

Palavras-chave em Inglês: Ozone, Disinfection, Process design, Aerobic and anaerobic
effluents e Wastewater use.

Área de concentração: Saneamento e Ambiente.

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Carlos Gomes da Nave Mendes e Henio Normando de Souza Melo

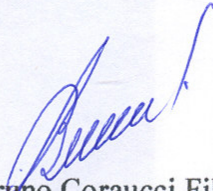
Data da defesa: 25/02/2005

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO**

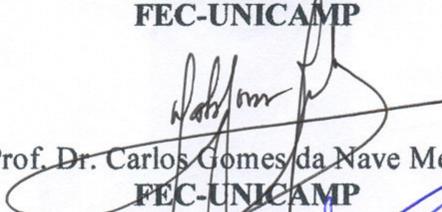
**DESINFECÇÃO DE EFLUENTES DE ETE COM OZÔNIO
PARA USO AGRÍCOLA**

Doralice Meloni Assirati

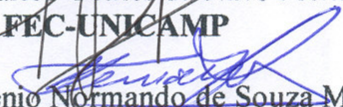
Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



**Prof. Dr. Bruno Coraucci Filho
FEC-UNICAMP**



**Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes
FEC-UNICAMP**



**Prof. Dr. Henio Normando de Souza Melo
UFRN**

Campinas, 25 de fevereiro de 2005

DEDICATÓRIA

A minha mãe e meu pai, Catarina e Emilio.
Ao Sean e nosso pequeno Gabriel.
Com amor.

AGRADECIMENTOS

O meu sincero obrigado aos meus orientadores, Prof. Bruno Coraucci Filho e Prof. José Roberto Guimarães, por todo o apoio e confiança, e ao Prof. Carlos Gomes da Nave Mendes, pela participação nas várias fases deste trabalho. Obrigada também ao Prof. Henio Normando de Souza Melo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela leitura cuidadosa da minha dissertação e pelos valiosos comentários.

Muitos colegas da graduação e da pós entraram comigo nesta empreitada. Daniele Tonon e Kelly Passarini participaram da operação da planta piloto, embaixo de sol e chuva. Ronaldo Stefanutti e Edna Bertoncini gentilmente trouxeram efluente de Limeira à Unicamp, nos ensaios iniciais. Oder de Sousa Júnior, Edson Avansini, Armando Martins e Adriano Tonetti ajudaram nas análises físico-químicas. Camila fez as análises de helmintos e protozoários e ajudou em múltiplas maneiras. Renata Castagnato, Lígia Domingues, Cristiano da Silva e Enelton Fagnani tiveram paciência de me ensinar e perdoar-me os erros, na convivência no laboratório. Alexandre Kanegae foi especialmente importante, nas viagens à Limeira, na coleta de efluentes, na desinfecção e análise das amostras. A vocês, companheiros, mil obrigadas!

Agradeço à CAPES pela bolsa de mestrado e pela disponibilização eletrônica de grande número de artigos, imprescindíveis à fundamentação teórica desta pesquisa.

Agradeço também à Raquel Ribeiro e Juliana Ravaschio da Biblioteca da Área de Engenharia da Unicamp, pelo auxílio à aquisição de materiais bibliográficos dentro e fora da universidade.

Gostaria também de agradecer à equipe técnica de manutenção do Estec que, de forma muito eficiente, cuidou da instalação elétrica dos equipamentos da planta piloto. Além disso, pelo empréstimo de um hidrômetro e de ferramentas para manutenção do reator, em diversas ocasiões.

Empresas também foram parceiras deste trabalho. Obrigada à Eaglesat, que gentilmente cedeu o equipamento gerador de ozônio, e a Eládio e Júlio por nos terem recebido de maneira cordial e atenciosa. Ao Tarcísio da Probombas, pelo empréstimo da bomba para alimentação do efluente ao reator. Também à empresa Criar Insumos e Serviços que cedeu um veículo utilitário para transporte do efluente entre Limeira e Campinas.

Obrigada aos professores do Departamento de Saneamento e Ambiente, Bruno Coraucci Filho, Carlos Gomes, Emilia Rutkowski, José Roberto Guimarães, Edson Nour e Rubens Bresaola Júnior pela amizade e pelo incentivo. Obrigada a Laura Nassar, Marianna de Camargo, Renato Germiniano, Renata Marangoni, Luciane Mendes, Anselmo Calzolari, Alexandre Kanegae e Kátia Cabrini, pela força, alegria e amizade no dia-a-dia.

Agradeço imensamente aos meus pais, Emílio Assirati e Catarina Meloni, por todo o apoio de sempre e, em especial, a minha mãe, por cuidar amorosamente do meu filhinho Gabriel nas horas, fora de hora, em que o trabalho se estendeu. Agradeço também ao meu marido Sean, companheiro e incentivador nesta empreitada, e ao Gabriel, por iluminar a minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE FIGURAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XVII
RESUMO.....	XXI
ABSTRACT.....	XXII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Ozônio: aplicações em saneamento	7
3.2 Histórico	8
3.3 A legislação e a necessidade de desinfecção	9
3.3.1 Padrões de emissão de efluentes municipais no Brasil e no mundo	9
3.3.2 Parâmetros para reúso de águas servidas	11
3.4 Organismos patogênicos e sua resistência ao ozônio	14
3.4.1 Agentes Patogênicos	14
3.4.2 Doenças de Veiculação Hídrica no Brasil	16

3.4.3	Organismos Indicadores	17
3.4.4	Resistência à desinfecção com ozônio	18
3.5	Mecanismos de inativação de Patógenos	20
3.6	Efeito da qualidade do efluente sobre a desinfecção	22
3.6.1	Decomposição do ozônio em radicais: parâmetros físico-químicos interferentes	22
3.6.2	Matéria orgânica e inorgânica	24
3.6.3	Sólidos em suspensão e turbidez.....	25
3.7	Cinética de processos de desinfecção	26
3.7.1	Fator CT: ozônio residual X tempo de contato	26
3.7.2	Modelagem em função da dose transferida de ozônio.....	28
3.7.3	Efeito da Temperatura.....	31
3.7.4	Modelagem em função da qualidade do efluente.....	32
3.7.5	Doses Típicas para desinfecção	33
3.8	Transferência do ozônio para a fase líquida	34
3.8.1	Teoria da Transferência de Massa.....	35
3.8.2	Solubilidade.....	37
3.8.3	Tamanho das bolhas, qualidade do efluente e vazão de gás	38
3.9	Ação do ozônio sobre as características físico-químicas do efluente	40
3.9.1	Oxidação de poluentes orgânicos e inorgânicos.....	40
3.9.2	Aumento da biodegradabilidade.....	42
3.9.3	Oxigênio Dissolvido	43
3.10	Formação de subprodutos e toxicidade	43
3.10.1	Natureza dos subprodutos formados	43
3.10.2	Mutagenicidade e Toxicidade.....	45
3.11	Componentes Principais do Sistema de Desinfecção por Ozônio	47
3.11.1	Suprimento de energia elétrica	48
3.11.2	Geração	49
3.11.3	Câmara de Contato e Dispositivo Difusor	51
3.11.4	Sistema de Destruição de Ozônio.....	53
3.12	Modelagem hidrodinâmica de reatores de desinfecção com ozônio	54

3.12.1	Determinação do comportamento hidrodinâmico no reator	55
3.13	Considerações de Segurança e Saúde	59
3.14	Custos comparativos entre os diferentes métodos de desinfecção	61
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	63
4.1	Efluentes desinfetados	64
4.2	Arranjo experimental.....	66
4.2.1	Gerador de Ozônio	66
4.2.2	Sistema de Desinfecção	67
4.3	Estudo Hidrodinâmico do Reator de Desinfecção	71
4.4	Medição de Ozônio na Corrente Gasosa.....	72
4.5	Transferência de Ozônio à Fase Líquida.....	74
4.6	Planejamento experimental dos ensaios de desinfecção	75
4.7	Coleta de Amostras Desinfetadas	77
4.8	Características Microbiológicas	78
4.8.1	Coliformes Totais e Escherichia coli	78
4.8.2	Cistos e Oocistos de Protozoários e Ovos de Helminhos.....	79
4.9	Características Físico-Químicas	80
4.9.1	Demanda Química de Oxigênio.....	80
4.9.2	Turbidez.....	81
4.9.3	Cor Verdadeira e Cor Aparente	81
4.9.4	pH e Alcalinidade.....	82
4.9.5	Sólidos em Suspensão	83
4.10	Análise Estatística dos Resultados.....	83
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1	Estudo Hidrodinâmico.....	85
5.2	Capacidade de produção do gerador de ozônio	92
5.3	Transferência de ozônio à fase líquida	93
5.4	Caracterização dos efluentes antes da desinfecção.....	96
5.4.1	Eficiência de Tratamento nos Filtros de Areia	98

5.5	Inativação de coliformes em função do tempo de contato	100
5.6	Inativação de coliformes em função da dose e forma da aplicação de ozônio	102
5.6.1	Efluente da lagoa	102
5.6.2	Efluente do filtro	105
5.7	Doses de ozônio necessárias ao atendimento da legislação	107
5.8	Inativação de coliformes em função da qualidade do efluente	111
5.8.1	E. coli - Efluente da lagoa	113
5.8.2	E. coli - efluente do filtro	117
5.8.3	E. coli – tratamento conjunto de efluentes da lagoa e do filtro	120
5.8.4	Coliformes totais – efluente da lagoa	122
5.8.5	Coliformes totais - efluente do filtro	125
5.9	Inativação de coliformes em função da concentração de ozônio no gás de exaustão.....	126
5.10	Inativação de helmintos e protozoários	127
5.11	Efeito do Ozônio sobre as Características Físico-Químicas do Efluente	132
5.11.1	Dose.....	132
5.11.2	Tempo de Contato.....	138
6.	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	141
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Classificação de águas em função do uso preponderante, CONAMA 20/86.	10
Tabela 3.2	Qualidade microbiológica para uso agrícola de efluentes de ETE: recomendações da Organização Mundial de Saúde (OMS).	13
Tabela 3.3	Patógenos potencialmente presentes em esgoto doméstico não tratado.	14
Tabela 3.4	Sobrevivência típica de patógenos em temperaturas entre 20 e 30 °C....	16
Tabela 3.5	Resistência relativa de microrganismos à desinfecção com ozônio.....	19
Tabela 3.6	Doses típicas para desinfecção de coliformes totais em efluentes	33
Tabela 3.7	Solubilidade do ozônio em água em função da temperatura e da concentração de ozônio no gás de alimentação.	38
Tabela 3.8	Consumo típico de energia para aplicação de ozônio	48
Tabela 3.9	Valores típicos de números de dispersão em reatores.	58
Tabela 3.10	Custos de capital e de operação de diversos sistemas de desinfecção...	62
Tabela 4.1	Sistemas de tratamento prévio à desinfecção.....	64
Tabela 4.2	Condições operacionais adotadas nos ensaios hidrodinâmicos	72
Tabela 4.3	Esquema dos ensaios de desinfecção.....	75
Tabela 5.1	Sumário das características de escoamento do reator	88
Tabela 5.2	Características dos efluentes: média (mínima-máxima) [desvio padrão] .	96

Tabela 5.3	Doses de ozônio utilizadas para atingir normas da OMS (1989) e CONAMA nº 20/86: efluentes da lagoa anaeróbia e dos filtros.....	108
Tabela 5.4	Doses e tempos de contato para inativação de E. coli e outros microrganismos nesta e em outras pesquisas.....	110
Tabela 5.5	Características de qualidade das amostras da lagoa	111
Tabela 5.6	Características de qualidade do efluente dos filtros de areia.....	112
Tabela 5.7	Características de qualidade dos efluentes da lagoa diluídos	113
Tabela 5.8	Inclinação da curva de resposta de E. coli à dose e demanda de ozônio: efluentes da lagoa.....	114
Tabela 5.9	Coeficientes de correlação entre a demanda de ozônio para inativação de E. coli e as características do efluente da lagoa.....	116
Tabela 5.10	Inclinação da curva de resposta de E. coli à dose e demanda de ozônio: efluentes do filtro.....	118
Tabela 5.11	Coeficientes de correlação entre a inclinação da curva de resposta de E. coli à dose e as características iniciais do efluente do filtro de areia.....	120
Tabela 5.12	Coeficientes de correlação entre a demanda imediata de ozônio para E. coli e as características iniciais dos efluentes da lagoa e do filtro	121
Tabela 5.13	Inclinação da curva de resposta de coliformes totais à dose e demanda de ozônio: efluentes da lagoa	124
Tabela 5.14	Coeficientes de correlação entre a demanda de ozônio para coliformes totais e as características do efluente da lagoa	124
Tabela 5.15	Helmintos e protozoários: número de indivíduos detectados, ensaio em que ocorreu e amostras em que foram encontrados.	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Demanda / Disponibilidade Hídrica das Regiões Hidrográficas Brasileiras ..	12
Figura 3.2 Taxa de mortalidade infantil pós-neonatal total e por doenças infecciosas e parasitárias, no Brasil em 2000.	17
Figura 3.3 Exemplo de curva de resposta de coliformes à dose de ozônio transferida	30
Figura 3.4 Esquema do sistema tipo descarga corona de geração de ozônio.....	50
Figura 3.5 Função normalizada da distribuição de saída do traçador em função do tempo normalizado ($\theta = t/\theta_H$), para n reatores mistura completa em série. ...	59
Figura 3.6 Tolerância do ser humano ao ozônio.....	60
Figura 4.1 Detalhes do gerador de ozônio utilizado.....	67
Figura 4.2 Esquema do sistema de desinfecção.	68
Figura 4.3 Sistema de alimentação de esgoto.....	70
Figura 4.4 Vaso comunicante (A) descarga de esgoto no fundo do reator (B).	70
Figura 4.5 Difusor poroso de bolhas (A), exaustor (B) e coletor de gás (C).	70
Figura 4.6 Arranjo experimental para medição de ozônio na corrente gasosa.....	73
Figura 5.1 Correlação entre concentrações e condutividades experimentais.....	85
Figura 5.2 Distribuição normalizada do tempo de residência e concentração cumulativa de traçador que deixa o reator para vazões $Q_L=3,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G=5 \text{ L min}^{-1}$..	86
Figura 5.3 Distribuição normalizada do tempo de residência e concentração cumulativa de traçador que deixa o reator para vazões $Q_L=7,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G=5 \text{ L min}^{-1}$..	87

Figura 5.4 Distribuição normalizada do tempo de residência e concentração cumulativa de traçador que deixa o reator vazões $Q_L=3,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G=1 \text{ L min}^{-1}$	87
Figura 5.5 Distribuição normalizada do tempo de residência e concentração cumulativa de traçador que deixa o reator para vazões $Q_L=7,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G=1 \text{ L min}^{-1}$. .	88
Figura 5.6 Comparação do comportamento hidrodinâmico do reator em estudo com “n” reatores mistura completa em série, para $Q_L=3,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G=1 \text{ L min}^{-1}$...	90
Figura 5.7 Comparação do comportamento hidrodinâmico do reator em estudo com “n” reatores mistura completa em série, para $Q_L=7,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G=1 \text{ L min}^{-1}$...	91
Figura 5.8 Comparação do comportamento hidrodinâmico do reator em estudo com “n” reatores mistura completa em série, para $Q_L=3,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G=5 \text{ L min}^{-1}$...	91
Figura 5.9 Comparação do comportamento hidrodinâmico do reator em estudo com “n” reatores mistura completa em série, para $Q_L=7,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G=5 \text{ L min}^{-1}$...	92
Figura 5.10 Concentração de ozônio produzida no gerador em vazões de 1 e 5 Lmin^{-1}	93
Figura 5.11 Eficiência de transferência de ozônio em função da dose: efl. da lagoa.	95
Figura 5.12 Eficiência de transferência de ozônio em função da dose: efl. do filtro.	95
Figura 5.13 Características de qualidade dos efluentes da lagoa e do filtro de areia. ...	97
Figura 5.14 Eficiência de tratamento dos efluentes da lagoa nos filtros de areia.....	99
Figura 5.15 Resposta de <i>E. coli</i> e c. totais ao tempo de contato: efluente da lagoa	100
Figura 5.16 Resposta de <i>E. coli</i> e c. totais ao tempo de contato: efluente do filtro	101
Figura 5.17 Sobrevivência ao ozônio de <i>E. coli</i> : efluente da lagoa	102
Figura 5.18 Sobrevivência ao ozônio de coliformes totais: efluente da lagoa	103
Figura 5.19 Inativação de <i>E. coli</i> : aplicação direta x recirculação: efluente da lagoa...	105
Figura 5.20 Sobrevivência de <i>E. coli</i> ao ozônio: efluente do filtro de areia	106
Figura 5.21 Sobrevivência de c. totais em função do log da dose: efluente do filtro ...	106
Figura 5.22 Sobrevivência de <i>E. coli</i> ao ozônio nos efluentes da lagoa diluídos	114
Figura 5.23 Inativação de <i>E. coli</i> em função do logaritmo da dose: efluente da lagoa.	114
Figura 5.24 Demanda de ozônio para <i>E. coli</i> x cor verdadeira inicial: efl. da lagoa	116
Figura 5.25 Inativação de <i>E. coli</i> em função do log da dose: efluente do filtro.....	118
Figura 5.26 Correlação entre a inclinação da curva de resposta de <i>E. coli</i> à dose e os sólidos em suspensão totais e os sólidos em suspensão voláteis.	120
Figura 5.27 Correlação entre a demanda imediata de ozônio para <i>E. Coli</i> , a cor	

verdadeira e a cor aparente: efluentes da lagoa e do filtro em conjunto...	121
Figura 5.28 Correlação entre a demanda imediata de ozônio para <i>E. coli</i> e turbidez e os sólidos em suspensão totais: efluentes da lagoa e do filtro em conjunto..	122
Figura 5.29 Sobrevivência de coliformes totais em amostras diluídas da lagoa.....	123
Figura 5.30 Inativação de c. totais em função do log da dose: efluente da lagoa.....	123
Figura 5.31 Demanda de ozônio para c. totais x cor verdadeira: efluente da lagoa. ...	124
Figura 5.32 Inativação de c. totais em função do log da dose: efluente do filtro.....	126
Figura 5.33 Concentração de <i>E. coli</i> remanescente em função da concentração de ozônio que não reagiu: efluentes da lagoa e do filtro de areia.	127
Figura 5.34 Contagem de larvas de nematódeos em função da dose de ozônio: efluentes da lagoa	129
Figura 5.35 Contagem de larvas de nematódeos em função da dose de ozônio: efluentes do filtro	129
Figura 5.36 Contagem de rotíferos em função da dose de ozônio: efluente da lagoa	130
Figura 5.37 Contagem de protozoários em função da dose de ozônio: efluente do filtro	130
Figura 5.38 Variação absoluta e percentual da cor verdadeira: efluente da lagoa	133
Figura 5.39 Variação da cor verdadeira: efluentes da lagoa diluídos	133
Figura 5.40 Variação da cor aparente: efluente da lagoa, L6	134
Figura 5.41 Variação absoluta e percentual da cor aparente: efluente da lagoa	134
Figura 5.42 Remoção percentual da cor aparente e verdadeira: efluente da lagoa	135
Figura 5.43 Variação absoluta e percentual da turbidez: efluente da lagoa	137
Figura 5.44 Variação absoluta e percentual turbidez: efluente do filtro	137
Figura 5.45 Variação do pH: efluentes da lagoa e do filtro	138
Figura 5.46 Variação do pH em função do tempo de contato.....	138
Figura 5.47 Variação da turbidez em função do tempo de contato.....	139
Figura 5.48 Variação dos sólidos em suspensão em função do tempo de contato	139
Figura 5.49 Variação da cor verdadeira em função do tempo de contato	139
Figura 5.50 Variação da cor aparente em função do tempo de contato	140
Figura 5.51 Variação da DQO total em função do tempo de contato	140
Figura 5.52 Variação da DQO filtrada em função do tempo de contato	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a	Área de interfase entre a fase líquida e gasosa por unidade de volume
ABES	Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional das Águas
ANOVA	Análise de variância
AOX	Compostos orgânicos adsorváveis
atm	Atmosfera
AWWA	American Water Works Association
b	Taxa de inativação de coliformes
C	Concentração residual de desinfetante
CEC	Council of the European Communities
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento ambiental
CF	Coliformes Fecais
C_G	Concentração de um soluto na fase gasosa
C_G^*	Concentração de equilíbrio de um soluto na fase gasosa
C_L	Concentração de um soluto na fase líquida
C_L^*	Concentração de equilíbrio de um soluto na fase líquida
CENEPI	Centro Nacional de Epidemiologia

CO_3^{-2}	íons carbonato
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cor A	Cor aparente
Cor V	Cor verdadeira
CT	Coliformes totais
CT	Fator CT: produto da concentração residual de desinfetante pelo tempo de contato
D	Coeficiente de dispersão
d	Número de dispersão
DBO_5	Demanda bioquímica de oxigênio
DBPR	Departamento de Regulamentação Profissional e de Negócios dos EUA
DO	Demanda imediata de ozônio
DNA	Ácido desoxirribonucléico
DOE	Washington State Department of Ecology
DOT	Dose de ozônio transferida
DQO	Demanda química de oxigênio
DQOb	Demanda química de oxigênio bruta ou total
DQOf	Demanda química de oxigênio filtrada
$E(\theta)$	Função normalizada da distribuição de saída do traçador em função do tempo normalizado
$E(t)$	Função normalizada de distribuição dos tempos de residência
ECL	Concentração de <i>E. coli</i>
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia Coli</i>
CTL	Concentração de coliformes totais
ETE	Estação de tratamento de esgoto
$F(t)$	Função cumulativa de distribuição dos tempos de residência
f2	Espécie de vírus
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FUNASA	Fundo Nacional de Saneamento Ambiental
GEO	Global Environment Outlook

H	Constante de Henry
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCO ₃ ⁻	Íons bicarbonato
Hz	Hertz
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICR	Inclinação da curva de resposta de microrganismos à dose de ozônio
IDM	Índice de Dispersão de Morrill
IWCE	International Conference on Water and the Environment
k	Constante de velocidade de inativação de microrganismos
k'	Constante de decaimento de microrganismos
K _L a	Coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potássio
KI	Iodeto de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
kV	Quilo-volt
kw	Quilo-watt
kWh	Quilo-watt hora
log	Logarítmo ou unidade logaritmica
MDDA	Sistema de Monitorização das Doenças Diarréicas Agudas
MS2	Vírus bacteriófagos
MUG	Substrato fluorogênico 4-metilumbelliferyl-β-D-glocuronide
N	Número de microrganismos
N ₀	Número inicial de microrganismos
NaCl	Cloreto de sódio
NO ₂ -N	Nitrito-nitrogênio
NMP	Número mais provável
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
O ₃	Ozônio
OH ⁻	Radicais Hidroxila
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONPG	Orto-nitrofenil-β-D-galactopiranosideo

pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
ppm _v	Partes por milhão em volume
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
PVC	Cloreto de Polivinila
q	Dose de ozônio consumida prioritariamente ao início da inativação dos microrganismos
Q _G	Vazão de gás
Q _L	Vazão de líquido
RNA	Ácido ribonucléico
rpm	Rotações por minuto
SIH/SUS	Sistema de Informações hospitalares do Sistema Único de Saúde
SIM	Sistema de Informações sobre Mortalidade do Ministério da Saúde
S-R	Câmara de Sedgwick-Rafter
SSF	Sólidos em suspensão fixos
SST	Sólidos em suspensão totais
SSV	Sólidos em suspensão voláteis
T4	Vírus
t _m	Tempo médio de residência
TOC	Carbono orgânico total
T _p	Tempo do pico de saída de traçador
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente
UNEP	United Nations Environment Programme
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta
R ²	Coeficiente de correlação
ΔH°	Calor de reação/entalpia
μm	Nanômetro
φX174	Espécie de vírus
θ _H	Tempo de detenção hidráulica

RESUMO

A desinfecção de águas residuárias prioritariamente ao seu uso agrícola é um processo de tratamento indispensável à proteção da saúde pública. Neste contexto, o ozônio apresenta-se como desinfetante alternativo ao cloro, já que é muito efetivo contra grande variedade de organismos patogênicos e permite minimizar a formação de subprodutos organoclorados. Neste trabalho avalia-se a efetividade do ozônio contra bactérias, protozoários e helmintos, bem como a interferência das características de qualidade do efluente sobre o processo de desinfecção. Efluentes de lagoa anaeróbia e de lagoa anaeróbia mais filtro de areia, provenientes de estação de tratamento de esgotos situada em Limeira, São Paulo, foram desinfetados em reator tubular, em escala piloto. Doses de ozônio entre 8 e 21 mg L⁻¹ foram necessárias para adequar os efluentes de lagoa anaeróbia, de elevada carga orgânica, aos padrões estabelecidos pela OMS para reúso agrícola. Para os efluentes de filtros de areia, aeróbios e mais estabilizados, foram necessários até 4 mg L⁻¹. Compostos que conferiram cor aos efluentes da lagoa consumiram ozônio de forma mais ou menos prioritária ao início da inativação de coliformes. Foi encontrada correlação exponencial entre este consumo e a cor verdadeira dos efluentes, com índices de correlação superiores a 90 %. A eficiência de desinfecção de coliformes totais e *E. coli* não foi influenciada pelo tempo de contato entre o ozônio e os efluentes tratados. Os resultados sobre a inativação de protozoários e helmintos foram considerados não conclusivos, devido à inadequação dos métodos de análise empregados. À exceção da cor e de forma geral, as características de qualidade dos efluentes não foram significativamente alteradas com a aplicação de ozônio em doses de até 34 mg L⁻¹ para os efluentes da lagoa e 21 mg L⁻¹ para os efluentes dos filtros de areia.

Palavras-chave: ozônio, desinfecção, efluente anaeróbio e aeróbio, reúso

ABSTRACT

Disinfection of wastewater, prior to its use in agriculture, is a treatment process indispensable to the protection of public health. In this context, ozone constitutes an alternative disinfectant to chlorine since it is very effective against a wide variety of pathogenic organisms and minimizes the formation of trihalomethanes. In this thesis, the effectiveness of ozone against bacteria, protozoa and helminths was evaluated as well as the interference of the quality of the wastewater in the disinfection process. Effluents from an anaerobic pond and from an anaerobic pond plus an aerobic sand filter from a sewage treatment facility located in the city of Limeira in the state of São Paulo were disinfected in a plug flow pilot reactor. Ozone doses from 8 to 21 mg L⁻¹ were needed to disinfect the anaerobic pond effluent to meet standards set by the World Health Organization for agricultural use. The sand filter effluents, aerobic and more stabilized, required up to 4 mg L⁻¹. Colored compounds present in the anaerobic pond effluent consumed ozone more or less prior to the beginning of the inactivation of coliforms. An exponential correlation was found between the consumption of ozone and the true color of the effluents with correlation indexes higher than 90%. Contact time was found not to be a factor affecting the disinfection efficiency of ozone against total coliforms and *E. coli* since the mass transfer conditions were met. The results concerning the inactivation of protozoa and helminths were found to be inconclusive due to the inadequacy of the analytical methods employed. Regardless of the color, the characteristics of the effluents were not altered significantly by the doses of ozone used during the experiments, up to 34 mg L⁻¹ for the anaerobic pond effluents and up to 21 mg L⁻¹ for the sand filter effluents.

Key words: ozone, disinfection, process design, aerobic and anaerobic effluents, wastewater use.

1. INTRODUÇÃO

No mundo todo, estima-se que águas poluídas afetam a saúde de aproximadamente 1,2 bilhão de pessoas e contribuem para a morte de em torno de 15 milhões de crianças abaixo de cinco anos por ano (ICWE, 1992, apud UNEP 1999). No Brasil, entre 1995 e 2000, foram documentadas cerca de 700.000 internações hospitalares anuais, devido a doenças de veiculação hídrica (ANA, 2003). Este quadro se deve, de forma geral, à ausência de saneamento básico e à disposição de efluentes sanitários sem que passem por processo de desinfecção.

Historicamente, o cloro tem sido o desinfetante mais utilizado na desinfecção de águas de abastecimento e esgotos municipais. Pesquisas desenvolvidas nos últimos anos têm mostrado, entretanto, que esta tecnologia é ineficiente na eliminação de alguns microrganismos epidêmicos, como giárdia, *Cryptosporidium* (WHITE, 1999; TCHOBANOGLIOUS, 2003) e vírus (TYRRELL et al., 1995) em efluentes municipais. Além disso, em contato com a matéria orgânica, o cloro promove a formação de subprodutos prejudiciais ao homem e à biota aquática, como compostos organoclorados (MONARCA et al., 2000; USEPA, 1999; CAMEL & BERMOND, 1998). Devido a estas limitações do processo de cloração, aos parâmetros cada vez mais restritivos para emissão de efluentes e à crescente necessidade de reúso de águas, tecnologias alternativas ao cloro têm sido avaliadas.

Entre essas tecnologias figura o ozônio, um gás desinfetante extremamente efetivo devido à sua capacidade de se difundir através de membranas biológicas e ao seu alto potencial de oxidação - 2,07 volts – menor apenas que o do flúor - 3,06 volts - e que dos radicais hidroxila – 2,8 V (HUNT & MARINÃS, 1997; KOLTUNSKI & PLUMRIDGE, 2000). Pesquisas têm consistentemente demonstrado a eficiência deste desinfetante em águas na inativação de grande variedade de microrganismos, como bactérias, vírus, cistos e ovos, contra os quais requer menores doses e tempos de contato que o cloro (WICKRAMANAYAKE et al, 1984; USEPA, 1999; WHITE, 1999; ROSE et al, 2002).

Em processos de desinfecção de efluentes municipais, o ozônio é mais efetivo que o cloro e a radiação ultravioleta para inativação de vírus e bactérias, além de não ser tão susceptível quanto o cloro aos efeitos da presença de amônia e variações de pH (DOE, 1998). Em efluentes, sua eficiência contra cistos de protozoários e nematódeos, é, contudo, ainda pouco clara, devido ao pequeno número de estudos já realizados (TYRRELL, 1995; PARASKEVA & GRAHAM, 2002). Considera-se, porém, que, em geral, o tratamento de efluentes secundários com ozônio tem sido capaz de atingir os padrões microbiológicos estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde para uso agrícola e, simultaneamente, a inativação total de vírus (USEPA, 1999; SAVOYE et al, 2001; PARASKEVA & GRAHAM, 2002).

Nos últimos 30 anos, equipamentos geradores de ozônio têm sido aperfeiçoados buscando aumentar a concentração de ozônio produzida na corrente gasosa e diminuir o custo energético de sua produção. Além disso, reatores de desinfecção e dispositivos de contato entre o gás desinfetante e a corrente líquida têm sido desenvolvidos para aumentar a eficiência de transferência de massa, um dos parâmetros críticos à viabilização econômica desta tecnologia. Estas iniciativas vem tornando o ozônio alternativa economicamente competitiva entre os processos de desinfecção (XU et al, 2002; WHITE, 1999).

A viabilização técnica e econômica desse processo depende, entretanto, da realização de testes em escala piloto. Isto porque as características físico-químicas de efluentes municipais - muito variáveis conforme sua origem e processos de tratamento empregados – são parâmetros determinantes sobre as doses de ozônio requeridas e sobre a extensão de desinfecção passível de ser atingida.

No presente trabalho estuda-se a desinfecção com ozônio de efluentes de lagoa anaeróbia - com alta carga orgânica, cor e sólidos em suspensão – e de efluentes de sistema de lagoa anaeróbia combinado a filtros de areia, que promovem, por via aeróbia, maior estabilização do efluente. É avaliada a eficiência do desinfetante contra bactérias coliformes, helmintos e protozoários, levando em consideração os padrões microbiológicos estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde, para uso em atividades agrícolas, e pela CONAMA 20/86, para descarga nos corpos receptores. É, ainda, analisada a influência da qualidade dos efluentes sobre o desempenho de desinfecção. Estuda-se, também, o efeito do ozônio sobre os parâmetros físico-químicos do efluente. Além disso, o trabalho apresenta as características construtivas necessárias a um sistema de desinfecção de esgotos com ozônio, incluindo um modelo de reator piloto que atingiu alta eficiência de transferência de massa entre o gás desinfetante e o efluente.

2. OBJETIVOS

Esta pesquisa teve como objetivo geral o estudo em escala piloto da eficiência da desinfecção com ozônio de efluentes de ETE, considerando tanto a possibilidade de uso em irrigação quanto sua descarga nos corpos receptores. Os objetivos específicos foram:

- (a) Definir um modelo construtivo para o sistema de desinfecção com ozônio, considerando a capacidade de geração de ozônio de $7 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$.
- (b) Avaliar o desempenho de desinfecção - dado pela remoção de coliformes, helmintos e protozoários - em função das características do esgoto (SST, DQO bruta e filtrada, turbidez, pH, alcalinidade, cor verdadeira e cor aparente), da contagem inicial de patógenos e dos parâmetros operacionais (dose, tempo de contato, eficiência da transferência de massa).
- (c) Avaliar os efeitos físico-químicos da aplicação de ozônio sobre a qualidade final do efluente, incluindo os parâmetros, descritos na alínea (b).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ozônio: aplicações em saneamento

O principal campo de aplicação do ozônio é a produção de águas para abastecimento público. Nesta aplicação, o ozônio pode ser usado para uma variedade de finalidades, incluindo: auxílio aos processos de coagulação-floculação-decantação; desinfecção primária e redução da demanda por um desinfetante secundário. Além disso, promove a oxidação de poluentes inorgânicos, como ferro, manganês e sulfetos; a oxidação de pesticidas e outros micropoluentes orgânicos; a remoção de sabor e odor; a oxidação de macro-poluentes orgânicos, incluído compostos que conferem cor; aumento de biodegradabilidade e controle de precursores de subprodutos indesejáveis (BANCROFT, 1984; CAMEL & BERMOND, 1998; USEPA, 1999).

No tratamento de efluentes municipais, o ozônio é primariamente utilizado para desinfecção, principalmente quando é necessário alcançar padrões microbiológicos restritivos para lançamento nos corpos receptores ou em casos em que se deseje reciclar ou utilizar o efluente (PARASKEVA & GRAHAM, 2002; TCHOBANOGLOUS et al., 2003). Pode também ser usado para remoção de odor e cor, degradação de micropoluentes orgânicos, aumento de biodegradabilidade e oxigenação do efluente.

3.2 Histórico

O uso do ozônio para desinfecção de águas de abastecimento tem sido reconhecido e praticado por mais de um século na Europa (FACILE et al, 2000; LAROCQUE, 1999). Os primeiros experimentos sobre desinfecção com ozônio foram realizados na França por De Meritens em 1886 (CAMEL & BERMOND, 1998). Já em 1893 e em 1900, passou a ser utilizado para tratamento de águas de abastecimento na Holanda (USEPA, 1986) e na França (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003), respectivamente. Seu uso se espalhou pela Europa Ocidental, bem antes de atingir a América do Norte.

Após a descoberta por Rook (1974) da formação de subprodutos organoclorados potencialmente carcinogênicos, promovida pelo uso do cloro como desinfetante de águas de abastecimento (LIBERTI et al., 2000), tem havido, também na América do Norte, um grande interesse pelo uso alternativo do ozônio como desinfetante (CAMEL & BERMOND, 1998). Em 1991, aproximadamente 40 plantas de tratamento de água, cada uma delas servindo mais de 10.000 habitantes, estavam em operação nos Estados Unidos. Em torno de 1998 este número já atingia 264, a maioria delas de pequeno porte, produzindo menos que 4.000 m³ por dia (USEPA, 1999).

A primeira planta de desinfecção de esgoto com ozônio foi construída em 1975, nos Estados Unidos (Robson & Rice, 1991). Até o ano 2002, já haviam sido construídas pelo menos 45 outras plantas, quase todas utilizando o ozônio como desinfetante. Segundo Paraskeva & Graham (2002), existem duas grandes plantas em operação na França e 134 na Alemanha, estas últimas tratando tanto efluentes de ETE como ar de exaustão. Existem, também, duas plantas em operação no Canadá (LAROCQUE, 1999), 370 no Japão e muitas na Coreia (MATSUMOTO & WATANABE, 1999). Em países do sul da Europa, o ozônio tem sido utilizado de forma crescente para desinfecção de efluentes destinados ao uso agrícola (PARASKEVA & GRAHAM, 2002).

No Brasil, entretanto, o ozônio ainda não é aplicado na desinfecção de efluentes domésticos.

Na última década, equipes multidisciplinares, contando com pesquisadores de diversos ramos da engenharia, biologia e medicina têm realizado e publicado estudos sobre a desinfecção de efluentes sanitários com ozônio. Essas pesquisas têm sido produto da cooperação entre universidades e/ou agências governamentais de um ou mais países, tais como Canadá, França, Estados Unidos, Itália, Noruega, Israel, Alemanha, Espanha e Japão. No Brasil já foram realizadas pesquisas na Universidade de São Paulo e na Universidade Federal de Santa Catarina. Estas pesquisas procuram estabelecer os parâmetros que governam o processo de desinfecção com ozônio, as características construtivas necessárias a esses sistemas, a influência das características do efluente sobre o desempenho da desinfecção, a resistência dos microrganismos à ação desinfetante, a formação de subprodutos e a toxicidade do efluente produzido.

3.3 A legislação e a necessidade de desinfecção

3.3.1 Padrões de emissão de efluentes municipais no Brasil e no mundo

No Brasil, não existem padrões para lançamento ou para uso agrícola de efluentes em relação a coliformes ou outros organismos indicadores (BASSANI et al., 2002). Os parâmetros microbiológicos de emissão acabam sendo dados de acordo com a classificação do corpo receptor em função de seus usos preponderantes, proposta pela CONAMA nº 20/86 (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 Classificação de águas em função do uso preponderante, CONAMA 20/86.

Especificações (NMP/100 mL)	Classe								
	Doces					Salinas		Salobras	
	Especial	1	2	3	4	5	6	7	8
Coliformes Totais		1000	5000	20000					
Coliformes Fecais		200	1000	4000					
Usos Preponderantes									
Abastecimento doméstico	X	X ^a	X ^b	X ^b					
Recreação e contato primário		X	X			X		X	
Proteção comun. aquát.		X	X			X		X	
Irrigação		X ^c	X ^d	X ^e					
Aqüicultura		X	X			X		X	
Dessedentação animal				X					
Recreação e contato secundário							X		X
Usos menos exigentes					X				

Notas: ^aapós tratamento simplificado; ^bapós tratamento convencional; ^chortaliças consumidas cruas e frutas que se desenvolvem rente ao solo e são ingeridas cruas sem remoção de película; ^dhortaliças e plantas frutíferas; ^eculturas arboráceas, cerealíferas e forrageiras.

Fonte: adaptado de Von Sperling (1996) apud Gonçalves (2003).

Segundo Von Sperling (1998), a obtenção de efluentes em concordância com os padrões estabelecidos pela CONAMA 20/86 para descarga em corpos d'água de classe 2 requer necessariamente a adoção de uma etapa de desinfecção. Caso a razão entre a vazão de emissão e a vazão do rio seja inferior a 1 para 100, esta etapa pode ser dispensada. Estas condições, entretanto, são muito incomuns em áreas urbanas, que abrigam as grandes estações de tratamento de esgoto. Apesar disso, a maioria das estações brasileiras não adotam processos de desinfecção (BASSANI et al., 2002).

Países da União Européia e os Estados Unidos contam atualmente com parâmetros mais restritivos para emissão de efluentes. Nos Estados Unidos, uma regulamentação comum para descarga é de 200 coliformes fecais por 100 mL (PARASKEVA & GRAHAM, 2002), o que equivaleria ao padrão estabelecido para os nossos corpos receptores de classe 1.

Especial atenção tem sido dispensada por esses países a corpos receptores destinados à recreação. Neste caso, a legislação da União Européia determina que, em 80 % das amostras, coliformes totais estejam abaixo de 500 MNP/100 mL e coliformes fecais e estreptococos fecais estejam abaixo de 100 MNP/100 mL, além de ausência de salmonela e enterovírus (CEC, 1976).

No Estado da Califórnia, Estados Unidos, o limite para coliformes totais em águas costeiras de banho é de 1000 NMP por 100 mL em 80 % das amostras, com mediana de 230 NMP por 100 mL. Já em áreas de cultivo de mariscos é requerida mediana de 70 NMP por 100 mL e em áreas de banho confinadas, de 23 NMP por 100 mL. Além desses limites microbiológicos, a legislação estabelece descarga máxima de cloro total residual em águas de banho de 2,0 ppm, exigindo que efluentes clorados passem por processo de descloração antes de sua descarga. A descloração eleva os custos do processo e introduz novos produtos químicos ao efluente tratado, como o sulfato de bismuto, o que agrava a poluição dos estuários (TYRRELL et al., 1995) e pesa em favor do uso do ozônio, desinfetante que não deixa residual.

3.3.2 Parâmetros para reúso de águas servidas

O reúso de águas servidas tem recebido atenção de forma crescente no Brasil e no mundo, principalmente em regiões muito povoadas ou com atividade agrícola intensa, onde há escassez de recursos hídricos. Na Figura 3.1 estão ilustradas as

regiões brasileiras em que a demanda por recursos hídricos é superior a 70 %. Na Bacia do Rio Tietê (Estado de São Paulo) e no litoral do Estado do Rio de Janeiro, a alta demanda se deve principalmente ao abastecimento das regiões metropolitanas das capitais estaduais. Nas regiões Costeira do Sul, Bacia do Uruguai, Bacia do Paraná, Costeira do Nordeste Ocidental e São Francisco é, de outro modo, decorrente principalmente do uso intensivo do solo em atividades agrícolas (ANA, 2003).

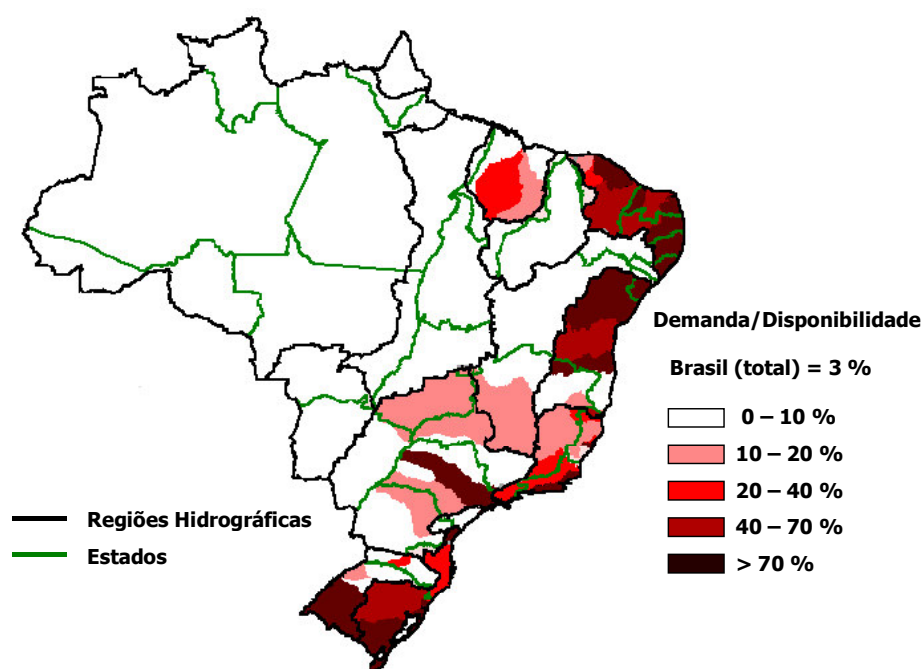


Figura 3.1 Demanda / Disponibilidade Hídrica das Regiões Hidrográficas Brasileiras
Fonte: ANA (2003)

A irrigação de culturas agrícolas, que no mundo responde por 70 % de toda a água consumida (FAO, 2002), no Brasil representa cerca de 56 % (ANA, 2003). O uso agrícola de efluentes domésticos tratados é uma alternativa que permite aumentar a oferta de recursos hídricos além de propiciar a remoção no solo e pelas plantas de nutrientes remanescentes dos processos de tratamento de esgoto. A operação segura de sistemas de reúso depende, entretanto, da confiabilidade do estágio de desinfecção, considerado como o mais importante processo de tratamento de esgoto para a proteção da saúde pública (KOLTUNSKI e PLUMRIDGE, 2000; XU et al., 2002).

Visando à proteção da saúde pública, a Organização Mundial da Saúde estabeleceu, em 1989, parâmetros microbiológicos para reúso dependentes da atividade agrícola de destino. Foram adotados como indicadores microbiológicos a concentração de *E. coli* e o número de ovos de helmintos por litro (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 Qualidade microbiológica para uso agrícola de efluentes de ETE: recomendações da Organização Mundial de Saúde (OMS).

	Condições de reúso	Grupo exposto	Ovos de Helmintos ^a L ⁻¹ (média aritmét.)	Coliformes Fecais ^b 100 mL ⁻¹ (média geométrica)
Categoria	A	Irrigação de culturas ingeridas cruas, campos de esporte e parques ^c	trabalhadores consumidores público	≤ 1 ≤ 10 ³
	B	Irrigação de culturas ingeridas cozidas (cereais, pastos, árvores frutíferas ^d , etc.)	trabalhadores	≤ 1 Não há um padrão recomendado
	C	Idem à categoria B, caso não haja exposição de trabalhadores e público	Nenhum	Não se aplica Não se aplica

^aespécies dos nematóides: *Ascaris*, *Trichuris*, *Necator americanus* e *Ancilostoma duodenale*; ^bdurante período de irrigação; ^crecomendações mais rigorosas (≤ 200 CF/100 mL) para gramados com que o público tem contato direto; ^dpara árvores frutíferas, suspender irrigação 2 semanas antes da colheita e não apanhar frutas do chão. Fonte: OMS (1989) apud Gonçalves (2003).

Nos Estados Unidos, critérios para uso de efluentes domésticos variam conforme o estado. A Califórnia adota padrões particularmente restritivos, os quais já vem sendo adotados também em alguns países europeus. Estes padrões estabelecem que após tratamento físico-químico e desinfecção atinja-se um limite de 2,2 coliformes totais por 100 mL e remoção de vírus em 5 unidades logarítmicas.

3.4 Organismos patogênicos e sua resistência ao ozônio

3.4.1 Agentes Patogênicos

A transmissão de organismos patogênicos ao homem pode ocorrer através de ingestão direta ou indireta de água não tratada ou de água tratada de má qualidade, ingestão de alimentos contaminados e contato da pele com a água ou o solo contaminados. As quatro categorias de organismos entéricos humanos causadores de doenças são: as bactérias, os protozoários (cistos e oocistos), os helmintos e os vírus.

Os principais organismos patogênicos encontrados em águas residuárias não tratadas, as doenças por eles causadas e seus respectivos sintomas são reportados na Tabela 3.3. O tempo de sobrevivência desses microrganismos na água, no solo e em grãos pode se estender de alguns dias a vários meses, como ilustrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.3 Patógenos potencialmente presentes em esgoto doméstico não tratado.

	Organismo	Doença	Alguns Sintomas
Bactérias	<i>Campylobacter jejuni</i>	Gastrenterite	Diarréia
	<i>E. Coli</i> Enteropatogênico	Gastrenterite	Diarréia
	<i>Legionella pneumophila</i>	Pneumonia	Mialgia, febre, cefaléia, doenças respiratórias
	<i>Leptospira</i> (spp.)	Leptospirose	Icterícia, febre
	<i>Salmonella</i> (~2100 sorotipos)	Salmonelose	Intoxicação alimentar
	<i>Salmonella</i> Typhi	Febre Tifóide	Febre, diarréia, ulceração do intestino delgado
	<i>Shigella</i> (4 spp.)	Shigelose	Disenteria bacilar
	<i>Vibrio Cholerae</i>	Cólera	Diarréia severa e desidratação
	<i>Yersinia enterocolítica</i>	Yersiniose	Diarréia

cont...

	Organismo	Doença	Alguns Sintomas
Protozoários	<i>Balantidium coli</i>	Balantidíase	Diarréia, disenteria
	<i>Cryptosporidium parvum</i>	Criptosporidiose	Diarréia, gastroenterite
	<i>Cyclospora cayetanensis</i>	Cyclosporidiose	Diarréia severa, cólica estomacal, náusea e vômitos prolongados
	<i>Entamoeba histolytica</i>	Amebíase	Diarréia prolongada, com sangue, abscessos no fígado e intestino delgado
	<i>Giardia lamblia</i>	Giardíase	Diarréia, náusea, indigestão, gastroenterite
Helmintos	<i>Ascaris lumbricoides</i>	Ascaridíase	Bronquite, pneumonia atípica, diarréia, pancreatite, apendicite, etc.
	<i>Enterobius vermicularis</i>	Enterobiasis	Diarréia, dores abdominais, prurido
	<i>Fasciola hepática</i>	Fasciolíase	Fibrose, necrose hepática
	<i>Hymenolepis nana</i>	Hymenolepiasis	Dores abdominais, náusea, diarréia com muco ou sangue, convulsão
	<i>Taenia saginata</i>	Teníase	Diarréia e constipação intercaladas,
	<i>Taenia solium</i>	Teníase	dores abdominais, náuseas, vômitos
	<i>Trichuris trichura</i>	Trichuriase	Dor abdominal, constipação, febre
	<i>Schistosoma Mansoni</i>	Esquistossomose	Dermatite cercariana, embolia pulmonar
Vírus	Adenovírus (31 tipos)	Doenças respiratórias	
	Enterovírus (> 100 tipos: pólio, echo, coxsackie)	Gastroenterite, meningite, anomalias do coração	sintomas variados dependendo do tipo de vírus
	Vírus da Hepatite A	Hepatite infecciosa	Icterícia, febre
	Agente Norwalk	Gastroenterite	Vômito, diarréia, mialgia, cefaléia
	Parvovírus (2 tipos)	Gastroenterite	Diarréia, vômitos
	Rotavírus	Gastroenterite	Diarréia severa, vômitos e febre

Fonte: modificado de TCHOBANOGLOUS (2003) e USEPA (1999).

Tabela 3.4 Sobrevivência típica de patógenos em temperaturas entre 20 e 30 °C.

Microrganismo	Tempo de Sobrevivência (dias) entre 20 e 30 °C		
	Água doce e esgoto	Grãos	Solo
Coliformes Fecais	<60, em geral <30	<30, em geral <15	<70, em geral <20
<i>Salmonella spp.</i>	<60, em geral <30	<30, em geral <15	<70, em geral <20
<i>Shigella</i>	<30, em geral <10	<10, em geral <5	
<i>Vibrio cholerae</i>	<30, em geral <10	<5, em geral <2	<20, em geral <10
<i>E. histolytica</i> (cistos)	<30, em geral <15	<10, em geral <2	<20, em geral <10
<i>A. lumbricoides</i> (ovos)	Vários meses	<60, em geral <30	Vários meses
Enterovirus ^a	<120, em geral <50	<60, em geral <15	<100, em geral <20

^a inclui polio, echo e coxsackie vírus. Fonte: adaptado de Feachen et al. (1983).

3.4.2 Doenças de veiculação hídrica no Brasil

Segundo o Sistema de Informações Hospitalares do Sistema Único de Saúde – SIH/SUS, entre os anos de 1995 e 2000, ocorreram no Brasil cerca de 700.000 internações hospitalares anuais devido a doenças relacionadas à água e à falta de saneamento básico. Entre 2000 e 2002, a diarreia foi genericamente a doença de veiculação hídrica que mais afetou os brasileiros, com cerca de 1,5 milhão de casos anuais registrados pelo Sistema de Monitorização das Doenças Diarréicas Agudas do Centro Nacional de Epidemiologia, MDDA/CENEPI/FUNASA/MS.

No ano 2000 foram registrados 21.486 casos de hepatite A no país, 63,84 % deles nas regiões Sul e Sudeste. Para febre tifóide, tem sido registrada a média de 800 casos anuais, em sua maioria na região Norte, com mais de dois casos para cada 100.000 habitantes. Além disso, estima-se que cerca de 25 milhões de brasileiros estejam atualmente expostos ao risco de contrair esquistossomose (ANA, 2003).

Na Figura 3.2 apresenta-se o número de óbitos por doença diarréica aguda em crianças menores de cinco anos ocorrido no ano de 1999, em cada uma das regiões

brasileiras. Além disso, na figura está também explicitada a porcentagem de óbitos por doença diarreica aguda em relação ao número total de óbitos ocorridos no mesmo período, de crianças da mesma faixa etária.

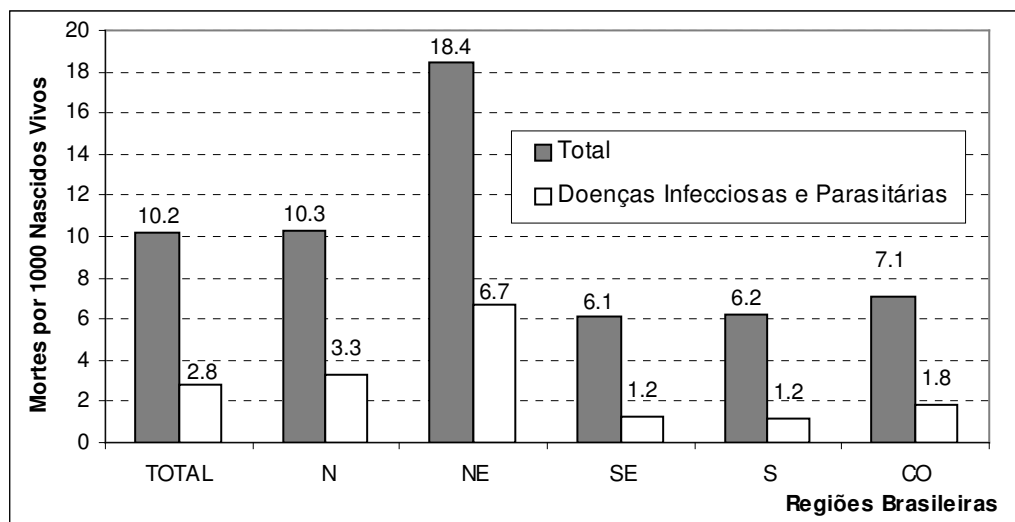


Figura 3.2 Taxa de mortalidade infantil pós-neonatal de crianças entre 28 e 365 dias de vida: total e por doenças infecciosas e parasitárias, no Brasil em 2000.

Fonte: Adaptado de Ministério da Saúde/FUNASA/CENEPI (2000)

3.4.3 Organismos indicadores

Devido à dificuldade de isolar e identificar os diversos organismos patogênicos em esgotos e águas poluídas, microrganismos mais numerosos e mais facilmente detectáveis são comumente usados como indicadores da presença de organismos patogênicos. As características gerais para um indicador ideal são (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; DANIEL, 2001; GONÇALVES, 2003): (a) estar presente quando houver contaminação fecal, (b) apresentar-se em número igual ou superior ao dos organismos patógenos, (c) sobreviver tempos maiores ou iguais aos patógenos no ambiente ou sob desinfecção, (d) não se reproduzir fora do organismo hospedeiro, para evitar contaminação dos trabalhadores do laboratório e, preferencialmente, não ser

patogênico ao homem, (e) ser facilmente isolado e quantificado; (f) ser membro da microflora intestinal de animais de sangue quente.

Atualmente, microrganismos do grupo coliforme são adotados como indicadores. Entretanto, pesquisas ao longo dos anos mostram que este grupo, de forma geral, tem menor resistência à desinfecção que outros microrganismos patogênicos. Por isso, indicadores alternativos têm sido avaliados como substitutos aos coliformes para determinação da efetividade dos processos de desinfecção.

3.4.4 Resistência à desinfecção com ozônio

A maioria das pesquisas para determinação de microrganismos indicadores tem sido realizada em águas, ambiente em que o ozônio é, em geral, mais efetivo contra bactérias, seguidas de vírus e cistos (DUGUET, 1995 apud CAMEL & BERMOND, 1998). Por outro lado, em efluentes secundários os vírus têm sido considerados menos resistentes ao ozônio que bactérias.

Em efluentes secundários, Xu et al. (2002) obtiveram maior inativação de vírus bacteriófagos, enterovírus e vírus indígenas que de coliformes fecais e enterococos. Em pesquisas desenvolvidas por Tyrrell et al. (1995) e Lazarova et al. (1998), doses de ozônio necessárias para atingir os padrões estabelecidos pela OMS (1989), ou seja, *E. coli* $\leq 10^3$, promoveram inativação total de vírus, incluindo os vírus bacteriófagos MS2, que são especialmente resistentes a outros desinfetantes, como o cloro.

Apesar de oocistos de *Cryptosporidium* e cistos de giárdia terem resistência à desinfecção sabidamente maior que bactérias vegetativas e vírus, estudos apontam que endósporos de bactérias aeróbias são ainda mais resistentes ao ozônio que esses protozoários, e podem atuar como indicadores de eficiência de desinfecção. Em

efluentes secundários, a inativação tanto de *Cryptosporidium* e giárdia quanto de endósporos de bactérias, tem sido demonstrada sob condições realistas de ozonização (OWENS et al., 2000).

Na Tabela 3.5 estão sumarizados os resultados de algumas pesquisas que procuraram determinar, de forma relativa, a resistência ao ozônio de diferentes microrganismos. Estas pesquisas tiveram, de forma geral, o objetivo de encontrar organismos que pudessem servir como indicadores da eficiência de desinfecção.

É importante observar que os microrganismos nessas pesquisas foram originários de águas naturais ou de esgotos, porém foram desinfetados em diferentes meios. A desinfecção dos microrganismos em esgoto ou águas naturais pode levar a resultados diferentes daquela realizada sobre os microrganismos dispersos em água destilada ou desionizada, devido à interferência de compostos orgânicos e inorgânicos.

Tabela 3.5 Resistência relativa de microrganismos à desinfecção com ozônio

Ordem de resistência	Origem dos microrganismos	Meio em que houve desinfecção	Autores
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i> > <i>Shigella Sonnei</i> e <i>Salmonella typhimurium</i> > <i>E. Coli</i>	águas poluídas	água destilada	Lezcano et al. (1999)
Endósporos de bactérias aeróbias > oocistos de <i>Cryptosporidium</i> > cistos de <i>Giardia</i> e poliovírus	águas naturais	águas naturais	Owens et al. (2000)
Endósporos de <i>B. subtilis</i> > <i>Cryptosporidium</i> e <i>Giardia</i>	não reportou	água desionizada	Facile et al. (2000)
Coliformes fecais, enterococos > vírus bacteriófagos, vírus indigenos e enterovírus	efluente secundário	efluente secundário	Xu et. al (2002)

Pesquisas demonstram, também, haver sensibilidade variável entre diferentes espécies de bactérias ou mesmo entre cepas diferentes de uma mesma espécie. Larson & Mariñas (2003) ozonizaram esporos de *B. subtilis* de duas cepas distintas, as quais consumiram doses de ozônio diversas prioritariamente ao início da inativação, e apresentaram velocidades de inativação diferentes. Estes autores argumentam que diferentes cepas podem apresentar diferença na espessura, composição e/ou densidade da capa, do cortex ou da membrana interna do esporo - estruturas que atuam como barreiras à ação do desinfetante.

Ainda, devido à dificuldade de detecção e determinação da viabilidade de alguns microrganismos, como oocistos de *Cryptosporidium parvum*, alternativas para determinação da eficiência de desinfecção sem o uso de indicadores microbiológicos também têm sido testadas. Marinãs et. al (1999) avaliaram o uso de micro-esferas de poliestireno tingidas com tinta fluorescente, desenvolvidas para simular o comportamento dos oocistos na presença de ozônio. Conforme o ozônio se difundiu nas micro-esferas houve um decaimento de fluorescência que pôde ser correlacionado experimentalmente com a perda de viabilidade dos oocistos. Estes indicadores podem ser utilizados em plantas piloto para determinar as dosagens necessárias à inativação de microrganismos, conforme a qualidade do efluente a ser desinfetado.

3.5 Mecanismos de inativação de patógenos

O maior poder de desinfecção do ozônio em relação a outros desinfetantes é explicado pela combinação entre sua habilidade de se difundir através de membranas biológicas e seu alto potencial de oxidação - 2,07 volts – menor apenas que o do flúor - 3,06 volts - e que dos radicais hidroxila – 2,8 V (HUNT & MARINÃS, 1997; KOLTUNSKI & PLUMRIDGE, 2000).

De acordo com Hunt & Mariñas (1999), o mecanismo responsável pela inativação de *E. coli* ainda não é bem compreendido. Scott & Leshner (1963) sugeriram que o ozônio atingia a membrana celular alterando sua permeabilidade e provocando vazamento dos constituintes celulares no meio. Pesquisas mais recentes demonstram, contudo, que o ozônio é capaz de penetrar nas células e causar alterações dos constituintes citoplasmáticos antes da destruição da membrana celular (ISHIZAKI et al, 1987).

Além disso, o ozônio pode provocar danos ao DNA e perda da viabilidade em células aparentemente intactas. Nesta linha, Hunt & Mariñas (1999) observaram que apenas após a aplicação de doses muito acima das necessárias à desinfecção ocorreram mudanças estruturais, deterioração da membrana e ruptura das células inativadas.

O mecanismo de inativação de vírus envolve tanto a oxidação direta de nucleobases que formam o RNA, como a coagulação de proteínas da cápsula viral - este último efeito altera a capacidade do vírus de fixar-se à superfície de outras células (PARASKEVA & GRAHAM, 2002; CAMEL & BERMOND, 1998; USEPA, 1999). De acordo com Ishizaki et al. (1987), pesquisas indicam que danos à capa protéica são responsáveis pela inativação de bacteriófagos ϕ X174, f2, T4 e poliovírus tipo 2, enquanto danos ao RNA são a maior causa de inativação de poliovírus tipo 1.

De acordo com Wickramanayake et al. (1984), os primeiros danos a cistos de *Giardia muris* ocorrem na parede celular, tornando-a mais permeável. Em seguida, o ozônio aquoso penetra no cisto e danifica as membranas plasmáticas, podendo eventualmente afetar o núcleo, os ribossomos e outros componentes intracelulares.

3.6 Efeito da qualidade do efluente sobre a desinfecção

A qualidade das águas residuárias exerce forte impacto sobre os processos de desinfecção. Constituintes orgânicos e inorgânicos, sólidos em suspensão e turbidez atuam como interferentes do processo de desinfecção, pois competem pelas reações de oxidação e/ou atuam como barreira de proteção dos microrganismos contra a ação desinfetante (WHITE, 1999; SAVOYE et al. 2001; TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Assim, quanto maior a eficiência do tratamento físico-químico ou biológico aplicado ao efluente prioritariamente à desinfecção, melhor será o desempenho do desinfetante.

Além dos compostos orgânicos e inorgânicos, pH, temperatura, radiação UV e presença de compostos como carbonatos, bicarbonatos e ácidos húmicos também afetam o processo de desinfecção com ozônio, já que interferem na sua decomposição em radicais livres alterando a sua capacidade desinfetante.

3.6.1 Decomposição do ozônio em radicais: parâmetros físico-químicos interferentes

O ozônio pode reagir em soluções aquosas por dois caminhos distintos de reação: reações mais lentas por oxidação direta pelo ozônio molecular, ou reações rápidas pela oxidação por radicais livres hidroxila. Várias pesquisas apontam que o ozônio molecular é o principal responsável pela inativação de microrganismos, como *E. coli* (HUNT & MARIÑAS, 1997) e cistos de *Giardia muris* (LABATIUK et al, 1994).

O ozônio se decompõe por mecanismos em cadeia complexos, gerando radicais livres, HO_2 e HO (Equações 3.1 a 3.4). A decomposição é iniciada pelos íons

hidroxila e acelerada por vários radicais livres e ânions que agem como alimentadores da reação em cadeia (STAEHELIN & HOIGNE, 1982, apud HUNT & MARIÑAS, 1997).



Os radicais hidroxila são muito reativos e pouco seletivos em meio aquoso. Apresentam elevadas velocidades de reação com compostos orgânicos - na ordem de $10^9 - 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ - e meia vida da ordem de microssegundos, muito menor que a do ozônio molecular (GLAZE & KANG, 1988). Além disso, a concentração dos radicais nunca atinge níveis acima de $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Devido a estas características dos radicais hidroxila, a decomposição do ozônio provoca diminuição do tempo de permanência do desinfetante em meio aquoso, o que ajuda a explicar a maior efetividade desinfetante do ozônio na sua forma molecular quando comparado às formas radicalares.

A decomposição do ozônio em fase aquosa é favorecida por temperaturas altas e exposição à radiação ultravioleta. Além disso, é influenciada pelo pH e pela presença de compostos que atuam como inibidores ou catalisadores dessas reações no esgoto a ser tratado.

Apesar da USEPA (1999) considerar que a eficiência de inativação para vírus e bactérias não é afetada pelo pH na faixa de pH entre 6 e 9, outros autores encontraram evidências de que pH baixos favorecem as reações diretas com o ozônio molecular e, conseqüentemente, a inativação de microrganismos em água. Por outro lado, em condição alcalina, a atividade catalítica dos radicais hidroxila favorece a decomposição do ozônio em radicais, que são consumidos rapidamente pela matriz orgânica diminuindo a permanência de residuais (FACILE et al., 2000; SAVOYE et al., 2001).

Wickramanayake et al. (1984) observaram que cistos de *Giardia muris* foram levemente mais resistentes ao ozônio em pH 7 que 5, porém sua resistência foi quase 50 % maior em pH 9. Facile et al. (2000) obtiveram inativação de bactérias aeróbias esporuladas significativamente maior em pH 6,3 que em pH 8,2. Farooq et al. (1977) reportaram que a inativação de *Mycobacterium fortuitum* – em condições de pH 10,1, 8,5, 7,0 e 5,7 - e *Candida parapsilosis* – em pH 9,8 e 5,6 – aumentou sistematicamente com a diminuição de pH, quando observou-se aumento no tempo de permanência dos residuais de ozônio.

Entre os compostos que atuam como inibidores da decomposição do ozônio estão os íons carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e tert-butanóis (LABATIUK et al., 1994; HUNT & MARIÑAS, 1997). Já as substâncias húmicas, presentes em águas naturais e poluídas, atuam como catalisadores dessa decomposição, favorecendo a oxidação da matéria orgânica em detrimento da desinfecção (ZOUNGRANA et al., 1998), fato que foi experimentalmente observado por Hunt & Mariñas (1999), durante a desinfecção de *E. coli* em águas sintéticas.

3.6.2 Matéria orgânica e inorgânica

Savoye et al. (2001) e Xu et al. (2002) demonstraram, em pesquisas realizadas com efluentes de ETE, que a matéria orgânica é a principal responsável pela demanda imediata de ozônio. Verificaram, também, que compostos inorgânicos dissolvidos, como íons de ferro, cloro, bromo, manganês e nitritos são oxidados pelo ozônio, exercendo demanda. Estes autores definem demanda imediata de ozônio como a menor dose de ozônio aplicada que permita a mensuração de ozônio residual no efluente.

Este trabalho e autores como Bancroft et al. (1984) e Tchobanoglous et al. (2003) adotam por demanda imediata a dose consumida por todas as reações que

ocorrem prioritariamente ao início da desinfecção. Desta forma, quanto maiores forem as concentrações de matéria orgânica e inorgânica no efluente, maior será o consumo de ozônio para que se atinja uma dada desinfecção.

3.6.3 Sólidos em suspensão e turbidez

A presença de sólidos em suspensão também interfere na desinfecção química, já que os agregados de matéria orgânica e inorgânica em suspensão protegem os microrganismos contra o agente desinfetante, um fenômeno conhecido como oclusão (WHITE, 1999; SAVOYE et al. 2001). Xu et al. (2002), comparando um efluente secundário antes e após a remoção dos sólidos por filtração, não observaram alteração na demanda imediata de ozônio, o que indicou que os sólidos em suspensão não participaram dessa demanda. Por outro lado, nas mesmas pesquisas, os sólidos em suspensão interferiram nas doses necessárias para desinfecção, relação que também foi evidenciada por Lazarova (1998). Os efluentes com menor conteúdo de sólidos em suspensão atingiram sistematicamente níveis mais altos de inativação.

Savoie et al. (2001) sugerem que o efeito das partículas é mais uma função de sua quantidade e tamanho que de sua concentração. De acordo com estes autores, uma primeira aproximação mostra que a quantidade de partículas é o fator de maior interferência. Esta quantidade pode ser medida por um contador de partículas. Caso esse aparato não esteja disponível, os sólidos em suspensão totais e a turbidez podem servir como indicativos. Emerick et al. (1998) e Janex et al. (1999), observaram oclusão de bactérias coliformes na presença de partículas com tamanho acima de 10 μm e mostraram que a filtração de partículas com até este tamanho aumentou a remoção de coliformes fecais em uma ordem de magnitude, para uma mesma dose de ozônio.

Savoye et al. (2001) dividiram os efluentes por eles estudados em três categorias de acordo com a concentração de sólidos em suspensão totais. Na categoria 1 foram enquadrados os efluentes primários ou secundários de alta carga ($SST \geq 10 \text{ mg L}^{-1}$). A categoria 2 abrangeu os efluentes secundários de boa qualidade ($4 \leq SST \leq 7 \text{ mg L}^{-1}$) e a categoria 3, os efluentes terciários ($1 \leq SST \leq 4 \text{ mg L}^{-1}$). De acordo com os autores, para as doses de ozônio transferidas entre 4 e 6 mg L^{-1} , cada uma dessas classes se comportou de forma muito distinta em relação à inativação de coliformes fecais. A categoria 1 apresentou inativação média de 0,5 log, a categoria 2, em torno de 2 log e a categoria 3, aproximadamente, 3,5 log. Para os autores, essas diferenças apontam que a concentração total de sólidos em suspensão é parâmetro significativo para a desinfecção.

Pesquisas realizadas no Brasil por Bassani et al. (2002) confirmam esses achados. Estes autores trabalharam com duas qualidades de efluentes: de lodos ativados ($6,0 \leq SST \leq 13,2 \text{ mg L}^{-1}$) e de um reator UASB que apresentava problemas de arraste de lodo ($38,0 \leq SST \leq 110,0$). Os efluentes de lodos ativados, com menor carga de sólidos em suspensão, atingiram contagem final de *E. coli* menor que 50 MNP/100 mL, com doses de ozônio de até 4,1 mg/L. O efluente do reator UASB, mesmo com doses muito mais elevadas de ozônio, entre 12 e 25 mg L^{-1} , não atingiu qualidade final menor que $3 \cdot 10^4$ NMP/100 mL.

3.7 Cinética de processos de desinfecção

3.7.1 Fator CT: ozônio residual X tempo de contato

A eficiência germicida de desinfetantes em águas tratadas é normalmente expressa pelo fator CT, uma versão do modelo de Chick-Watson. O fator CT é definido

como o produto entre a concentração residual de desinfetante na corrente líquida à saída do reator, C , em mg L^{-1} , e o tempo de contato, t , no próprio reator, em minutos (USEPA, 1999).

Chick (1908) estudou o efeito do tempo de contato sobre a ação germicida de desinfetantes. Observou que os microrganismos são inativados sob cinética de primeira ordem e em razão direta em relação ao tempo de contato. As equações 3.5a e 3.5b expressam, na forma diferencial e integrada, respectivamente, a lei de Chick. Watson (1908), por sua vez, estabeleceu matematicamente a relação entre a constante da velocidade de inativação e a concentração do desinfetante aplicado (Equação 3.6). Da combinação das equações propostas pelos dois pesquisadores desenvolveu-se a Equação 3.7 (TCHOBANOGLIOUS et al, 2003).

$$\frac{dN_t}{dt} = -kN_t \quad (\text{Equação 3.5a}) \qquad \ln \left[\frac{N_t}{N_0} \right] = -kt \quad (\text{Equação 3.5b})$$

$$k = k' C^n \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$\ln \left[\frac{N}{N_0} \right] = -k' C^n t \quad (\text{Equação 3.7})$$

Sendo dN_t/dt a variação da concentração dos microrganismos com o tempo,
 k a constate da velocidade de inativação (t^{-1}) e k' = constate de decaimento
 N_t o número de microrganismos no tempo t
 C a concentração residual de desinfetante e n o coeficiente de diluição.

Vários experimentos têm demonstrado, entretanto, a invalidade da lei de Chick-Watson para desinfecção com ozônio de esgotos e águas naturais. Isto porque evidenciam ocorrer inativação microbiana antes da detecção de ozônio residual dissolvido na saída do reator e independência entre o desempenho da desinfecção e o tempo de contato.

Hunt & Mariñas (1999) obtiveram inativação total de *E. coli*, em águas com composição sintética com concentrações variadas de ácido húmico e *E. coli*, quando apenas 25 % da demanda de ozônio havia sido satisfeita. Em esgotos secundários, Xu et al (2002) observaram redução de coliformes fecais entre uma e três unidades logarítmicas antes da detecção de ozônio residual. Gehr et al. (2003) obtiveram o mesmo tipo de resposta na desinfecção de efluente primário. Esses achados indicam que os coliformes participam da demanda imediata de ozônio e que, devido à grande reatividade do ozônio e à sua rápida decomposição em meio aquoso, a existência de ozônio residual na saída do reator não é necessária para que ocorra desinfecção.

Xu et. al (2002), Savoye et al. (2001) e Finch & Smith (1989) estudaram a relação entre a eficiência de desinfecção de *E. coli* e o tempo de contato, em efluentes secundários. Nestes experimentos, tempos de contato entre 1 e 2 minutos foram suficientes para inativação máxima de *E. coli*. Labatiuk et al (1992) obtiveram inativação de cistos de *Giardia muris* em tempo de até 2 minutos, além dos quais houve pouca inativação adicional. Tyrrell et al (1995) também encontraram inativação de bactérias e vírus em efluentes secundários apenas durante os 2 primeiros minutos de tempo de contato. A ausência de inativação posterior a este tempo é explicada pelos autores como sendo devida à rápida cinética de reação entre os microrganismos e o ozônio. Para estes autores, a eficiência de desinfecção deve ser reportada em função da dose de desinfetante, em mg L^{-1} , e não do fator CT.

3.7.2 Modelagem em função da dose transferida de ozônio

Modelos alternativos ao fator CT pretendem determinar a cinética de inativação de microrganismos em esgotos domésticos como função da dose de ozônio transferida e levando em consideração o consumo de desinfetante pela matriz orgânica e inorgânica do efluente. A dose de ozônio transferida, em mg L^{-1} , é definida pela

diferença entre a massa de ozônio aplicada, por unidade de volume de esgoto, e a massa perdida no gás de exaustão, ou seja, aquela que não foi absorvida.

A dose transferida compõe-se prioritariamente do ozônio que reagiu no decorrer do reator e do ozônio que, devido à sua grande instabilidade, se decompôs. De forma prática, entretanto, normalmente considera-se a dose transferida como toda aquela que não foi perdida no gás de exaustão. Na Equação 3.8 está apresentado o balanço de massa de ozônio durante a desinfecção.

$$[O_3]_{TR} = [O_3]_{AP} - [O_3]_{EX} = [O_3]_{MIC} + [O_3]_{MO} + [O_3]_{MI} + [O_3]_D \quad (\text{Equação 3.8})$$

Sendo, $[O_3]_{TR}$ a massa de ozônio transferida ao efluente

$[O_3]_{AP}$ a massa de ozônio aplicada no reator

$[O_3]_{EX}$ a massa de ozônio perdida no gás de exaustão

$[O_3]_{MIC}$ a massa de ozônio que reagiu com os microrganismos

$[O_3]_{MO}$ a massa de ozônio consumida em reações com a matéria orgânica

$[O_3]_{MI}$ a massa de ozônio consumida em reações com a matéria inorgânica

$[O_3]_D$ a massa de ozônio decomposta

Estudos demonstraram relação empírica entre o logaritmo da sobrevivência bacteriana ($\log N_t/N_0$) e a dose de ozônio transferida, DOT, ou o seu logaritmo. Para este último caso, a USEPA (1986) sugere a relação dada pela Equação 3.9, em que ICR é a inclinação da curva de resposta dos microrganismos à dose de ozônio transferida e DO é a interseção entre a curva e o eixo x.

$$\log \left[\frac{N}{N_0} \right] = ICR \log \left[\frac{DOT}{DO} \right] \quad (\text{Equação 3.9})$$

Fisicamente, o parâmetro DO denota a quantidade de ozônio transferida antes de ter sido observada inativação mensurável dos microrganismos. A inclinação da curva

de resposta representa, por sua vez, a variação na concentração de microrganismos com a dose de ozônio aplicada, uma vez que a demanda imediata de ozônio exercida pelos constituintes mais reativos, tenha sido satisfeita. De acordo com Finch & Smith (1989), a função resposta dos microrganismos tem a dose como única variável independente. Os parâmetros do modelo, ICR e DO, são função da qualidade do efluente e da configuração do reator de desinfecção. Na Figura 3.3 está apresentado um exemplo hipotético de curva de resposta de coliformes à dose de ozônio transferida e a obtenção gráfica nos parâmetros ICR e DO.

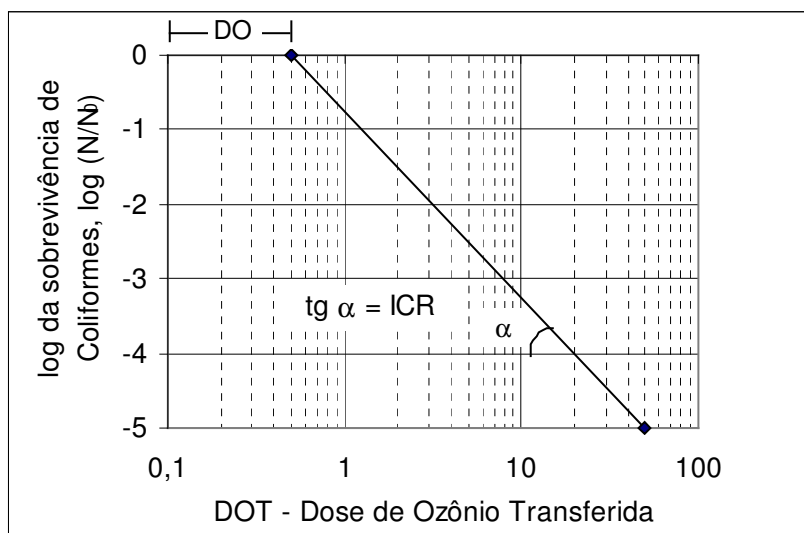


Figura 3.3 Exemplo de curva de resposta de coliformes à dose de ozônio transferida
Fonte: Adaptado de USEPA (1986)

Pesquisas realizadas por Paraskeva et al. (1997) e outras financiadas pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA, 1986) revelam, entretanto, grande variabilidade nos resultados e coeficientes de correlação tipicamente pobres, quando se aplica o modelo (PARASKEVA & GRAHAM, 2002).

Na mesma linha que a USEPA (1986), que propõe modelagem do processo em função da dose de ozônio transferida, Venosa et al (1979) já haviam sugerido que a medição contínua da concentração de ozônio no gás de exaustão da câmara de contato

era um parâmetro mais útil que a medição de ozônio dissolvido na fase líquida. Segundo estes autores, variações na concentração de saída, provocadas por oscilações na qualidade do efluente, podem ser compensadas após o envio de um sinal ao gerador de ozônio, que alteraria a quantidade de ozônio produzida e injetada no reator de desinfecção. De acordo com Wotjenko (2001), apesar deste método ser aparentemente uma ferramenta útil, até o ano de 2001 ainda não havia sido utilizado em aplicações comerciais.

3.7.3 Efeito da temperatura

O aumento da temperatura em geral eleva a velocidade de reação entre desinfetante e substrato e aumenta a velocidade de difusão de desinfetante através das membranas dos microrganismos. A equação de Arrhenius (Equação 3.10) pode ser usada para correção da constante da velocidade de reação para temperaturas diferentes à disponível na literatura, geralmente obtida a 20 °C (Gonçalves, 2003).

$$\ln\left[\frac{k_2}{k_1}\right] = \frac{Ea}{R} * \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (\text{Equação 3.10})$$

Sendo, k_2 a constante da velocidade de reação à temperatura T_2 , em °C;

k_1 a constante de velocidade de reação à temperatura padrão, T_1 , em °C;

Ea a energia de ativação

R a constante dos gases

Apesar do aumento de temperatura acelerar o processo de decomposição do ozônio e torná-lo menos solúvel em água, como será discutido na sessão 3.8.2, grande número de experimentos tem mostrado que, entre 0 e 30 °C, estes efeitos são amplamente compensados pelo aumento da reatividade do ozônio com o substrato

orgânico dos microrganismos (GONÇALVES, 2003). Rennecker et al. (1998) observaram que a inativação de *Cryptosporidium parvum* em água, aumentou em média em 3 vezes para cada 10 °C de elevação na temperatura, na faixa entre 0,5 e 30 °C. Wickramanayake et al. (1984) também verificaram aumento da eficiência do ozônio contra cistos de protozoários com o aumento da temperatura.

Larson & Mariñas (2003), estudaram a cinética de inativação de esporos de *Bacillus subtilis* com ozônio em água, que foi caracterizada por uma fase “lag” seguida por uma cinética de inativação de pseudo-primeira-ordem. De acordo com esses autores, houve diminuição da fase “lag” e aumento da velocidade de reação com o aumento de temperatura entre 1 e 30 °C. Hunt & Mariñas (1997) observaram o mesmo efeito durante a inativação de *E. coli*, também em águas.

3.7.4 Modelagem em função da qualidade do efluente

Dada a dependência entre o desempenho de desinfecção e a qualidade do esgoto, esforços têm sido empreendidos em correlacionar de maneira quantitativa a eficiência de desinfecção com a concentração de um ou uma combinação de parâmetros físico-químicos, como DQO, DBO₅, TOC, sólidos em suspensão e nitrito (SAVOYE et al, 2001; FINCH & SMITH, 1989). O conteúdo de matéria orgânica do efluente, expresso pela DQO, e os sólidos em suspensão totais são comumente usados como indicadores da dose de ozônio requerida para desinfecção de efluentes secundários (não filtrados) e sua performance (PARASKEVA & GRAHAM, 2002).

Segundo Savoye et al. (2001), devido à heterogeneidade de composição dos efluentes, as fórmulas empíricas ou semi-empíricas desenvolvidas são específicas ao local onde o estudo foi conduzido. Além disso, os parâmetros do modelo variam conforme as características construtivas do sistema de desinfecção adotado –

hidrodinâmica, sistemas de difusão de gás, etc - e as condições de operação - dose, tempo de detenção, concentração de ozônio no gás de alimentação, etc. Por essas razões, modelos que levam em conta a qualidade do esgoto não podem ser generalizados e, portanto, não eliminam a necessidade de condução de estudos em escala piloto (ROBSON & RICE, 1991; FINCH & SMITH, 1989; SAVOYE et al, 2001; DOE, 1998; USEPA, 1986).

3.7.5 Doses típicas para desinfecção

Doses típicas de ozônio para desinfecção de vários tipos de esgoto, dadas na Tabela 3.6, podem servir como guia inicial para estimativa de consumo em aplicações práticas. Para esgotos secundários, doses entre 5 e 15 mg L⁻¹ são comumente citadas para obtenção de efluente em conformidade com os padrões estabelecidos pela OMS para uso em irrigação (WHITE, 1999). Confirmam estes valores, pesquisas conduzidas por Xu et al. (2002) e Savoye et al. (2001) com efluentes secundários e terciários, para os quais doses entre 2 e 15 mg/L foram suficientes para atingir os padrões da OMS.

Tabela 3.6 Doses típicas para desinfecção de coliformes totais em efluentes

Desinfecção de efluente	Contagem inicial de coliformes MNP/100 mL	Dose de Ozônio, mg L ⁻¹ Efluente padrão, MNP/100 mL			
		1000	200	23	< 2,2
Bruto	10 ⁷ -10 ⁹	15 – 40			
Primário	10 ⁷ -10 ⁹	10 – 40			
De lodos ativados	10 ⁵ -10 ⁶	4 – 8	4 - 10	16 – 30	30 - 40
De lodos ativados filtrados	10 ⁴ -10 ⁶	6 – 8	4 - 10	16 – 25	30 - 40
De tanque séptico	10 ⁷ -10 ⁹	15 – 40			
De filtro de areia descontínuo	10 ² -10 ⁴	4 - 8	10 - 15	12 – 20	16 - 25

Fonte: adaptado de White (1999), apud Tchobanoglous et. al. (2003).

Lazarova et al. (1998) desinfetaram efluentes de 5 plantas de tratamento de esgoto na Europa que, sob dose de 5 mg L^{-1} , tiveram inativação de 3 unidades logarítmicas de coliformes e estreptococos fecais e inativação total de vírus bacteriófagos MS2, estes últimos considerados especialmente resistentes a outros processos de desinfecção. Como previsto pela USEPA (1999), estes resultados indicam que doses usadas para atingir os padrões de lançamento para bactérias são, em geral, suficientes para inativação total de vírus.

Pesquisas realizadas pelo PROSAB e a Universidade Federal de Santa Catarina apontam que doses e tempos de contato tão baixos quanto 4 mg L^{-1} e 0,55 segundos foram suficientes para desinfecção de *E. coli* até valores inferiores a 50 NMP/100 mL em efluentes de processo de lodos ativados e aeração prolongada (BASSANI et al., 2002).

3.8 Transferência do ozônio para a fase líquida

A eficiência da transferência de ozônio para a fase líquida é um dos parâmetros que determinam a viabilidade econômica do uso deste desinfetante. Fatores físicos importantes que afetam esta eficiência são a solubilidade do ozônio, a qualidade do efluente, a vazão de gás, o tamanho das bolhas de ozônio introduzidas no meio líquido e a profundidade em que o difusor foi instalado (ZHOU & SMITH, 2000; GONÇALVES, 2003).

3.8.1 Teoria da transferência de massa

A transferência de ozônio para a água, é baseada em processos heterogêneos, já que se dá na interface entre as fases gasosa e líquida. A transferência inicia-se com a dispersão de pequenas bolhas na fase líquida, e consecutiva incorporação do ozônio à massa líquida através da interface entre as fases (GONÇALVES, 2003).

Aceita-se, de forma geral, que, na ausência de reações químicas, a transferência ocorra conforme o modelo do filme duplo. Este modelo considera a resistência total à transferência de massa como somatório de resistências que ocorrem nos filmes imediatamente adjacentes a cada uma das fases. Essas resistências são função da diferença entre a concentração em uma das fases (C_L ou C_G) e a concentração de equilíbrio na outra fase (C_L^* ou C_G^*) e também da área de interface entre as fases (IGLESIAS, 2002).

Compreende-se que a transferência de massa entre as correntes líquida e gasosa é controlada no filme líquido imediatamente adjacente à interface gás-líquido, já que a resistência no filme gasoso é praticamente desprezível. Conseqüentemente, o coeficiente de transferência de massa total pode ser aproximado pelo coeficiente de transferência de massa na fase líquida (ZHOU & SMITH, 2000), $K_L a$, dado pela Equação 3.11 (IGLESIAS, 2002; TCHOBANOGLIOUS, 2003).

$$m = K_G a (C_G - C_{Gi}) = K_L a (C_L - C_{Li}) = K_L a (C_L^* - C_L) \quad (\text{Equação 3.11})$$

Sendo, m a velocidade de transferência de massa por unidade de volume e de tempo, $ML^{-3}T^{-1}$

$K_L a$ o coeficiente volumétrico de transferência de massa, T^{-1}

C_L e C_G a concentração mássica nas fases líquida e gasosa no tempo t , ML^{-3}

C_{Li} e C_{Gi} as concentrações resultantes na interface, calculadas a partir dos

gradientes de concentração no filme

C_L^* a concentração em equilíbrio com o gás dado pela lei de Henry, ML^{-3}

e “a” a área de interface entre as fases, por unidade de volume, A/V , L^{-1} .

Na presença de reações químicas, a transferência de massa não é mais influenciada apenas pela difusividade, já que parte do ozônio dissolvido na fase líquida é continuamente consumida, ocasionando aumento da transferência de massa (ZHOU & SMITH, 2000). A extensão desse acréscimo depende das concentrações relativas dos componentes que estão reagindo em cada fase, da sua solubilidade e da resistência relativa entre a transferência de massa e as etapas da reação.

Em uma análise simplificada, Zhou & Smith (1995) propuseram um modelo cinético geral para a absorção de ozônio, baseado nas velocidades relativas de absorção física e de reação química. O modelo prevê que regimes cinéticos lentos ocorrem quando as reações químicas com o ozônio dissolvido resultam na diminuição da concentração de ozônio na fase líquida, deslocando o equilíbrio e resultando em acréscimo de transferência de massa de ozônio entre as fases.

Conforme as velocidades de reação vão aumentando, a transferência de massa pode mudar para o regime cinético rápido ou instantâneo. Neste novo regime, o ozônio dissolvido é consumido no filme líquido adjacente à interface gás-líquido. A velocidade aparente de transferência de massa pode até exceder a velocidade máxima de transferência física gás-líquido, devido aos perfis mais íngremes de concentração de ozônio dissolvido.

Em suma, o modelo prevê que se a reação for muito rápida, a oxidação ocorrerá na superfície da bolha e praticamente não haverá transferência para a fase líquida. Se as reações forem mais lentas, ocorrerão no seio da fase líquida com o ozônio dissolvido. Apesar da transferência de ozônio ser descrita pela teoria do filme duplo, as câmaras de desinfecção não tem sido projetadas utilizando esta teoria, devido aos coeficientes de transferência de massa ainda não serem bem documentados.

De acordo com Hunt & Mariñas (1999), a inativação de microrganismos também envolve fenômenos de transferência de massa heterogêneos e complexos, compostos de várias etapas. É necessário que o desinfetante se difunda pela superfície do microrganismo e permeie na membrana e no citoplasma. A velocidade de transferência do desinfetante pode ser afetada por várias reações com biomoléculas intra e extracelulares. A inativação ou perda de viabilidade ocorre quando os constituintes vitais sofrem um certo nível de danos irreversíveis.

3.8.2 Solubilidade

A solubilidade do ozônio em água é governada pela lei de Henry (Equação 3.12). A massa de ozônio que se dissolve num dado volume de água, em temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão parcial do ozônio no gás de alimentação (USEPA, 1986).

$$H = \frac{Y}{X} \quad (\text{Equação 3.12})$$

Sendo, Y a pressão parcial do ozônio na corrente gasosa, em atm

X a fração molar do gás no líquido em equilíbrio com a fase gasosa

H a constante de Henry, que varia com a temperatura, em atm/fração molar.

De acordo com o princípio de Le Chatelier, a solubilidade dos gases nos líquidos decresce com o aumento da temperatura. Isto porque a elevação da temperatura favorece a troca endotérmica, que ocorre quando o gás deixa a solução (BRADY & HUMISTON, 1981).

A partir da equação 3.12 e considerando o princípio de Le Chatelier, a EPA desenvolveu a Tabela 3.7, que apresenta a solubilidade máxima do ozônio em água em várias temperaturas e concentrações no gás de alimentação (USEPA, 1986).

Tabela 3.7 Solubilidade do ozônio em água em função da temperatura e da concentração de ozônio no gás de alimentação.

Temperatura (°C)		0	5	10	15	20	25	30
Constante de Henry (atm/mol)		1940	2180	2480	2880	3760	4570	5980
Concentração de ozônio no gás		Solubilidade do ozônio em água						
Mg L ⁻¹	ppm-vol	(mg L ⁻¹)						
12,07	6.044	8,31	7,39	6,50	5,60	4,29	3,53	2,70
18,11	9.069	12,47	11,09	9,75	8,40	6,43	5,29	4,04
24,14	12.088	16,62	14,79	13,00	11,19	8,57	7,05	5,39
36,21	18.132	24,92	22,18	19,50	16,79	12,86	10,58	8,09

Nota: a concentração de ozônio gasoso é determinada em temperatura e pressão padrões de 20 °C e 1 atm, respectivamente. Fonte: Adaptado de USEPA (1986)

3.8.3 Tamanho das bolhas, qualidade do efluente e vazão de gás

O tamanho das bolhas, a profundidade dos difusores, a qualidade do efluente e a vazão de gás empregada desempenham papel fundamental sobre a eficiência de transferência de massa. São determinantes da superfície de contato entre fases, disponível para a absorção do gás pelo líquido.

O tamanho das bolhas é determinado principalmente pelo tipo de difusor utilizado (ZHOU & SMITH, 2000). Para o DOE (1998), o diâmetro ótimo das bolhas deve girar em torno de 2 a 3 milímetros, enquanto Gonçalves (2003) preconiza que seja

entre 3 e 5 milímetros. Profundidades típicas de instalação de difusores de gás, usados em escala comercial, variam entre 5 e 6 metros (ROBSON & RICE, 1991; DOE, 1998).

Para avaliar a influência da qualidade da água sobre a transferência de massa, Zhou & Smith (2000) estudaram a transferência de ozônio para três correntes líquidas distintas: efluente de indústria de papel e celulose, água de torneira e água desionizada. A maior transferência de ozônio foi observada nos efluentes de indústria de papel e celulose. Isto ocorreu, não apenas devido às reações rápidas entre os constituintes do efluente e o ozônio, cujo efeito foi explicado no item 3.8.1, como também à maior capacidade desse efluente em reter gás na coluna líquida, fenômeno conhecido como “hold up”.

O maior “hold up” para este efluente foi promovido pela presença de surfactantes e outros compostos orgânicos, cuja estrutura influenciou na tensão superficial das bolhas. De acordo com os autores, os surfactantes orientam seus grupos apolares para a fase gasosa e os polares para a fase líquida, promovendo um dipolo que funciona como isolante entre as bolhas de gás, impedindo sua coalizão em bolhas de tamanho maior e retardando a sua subida. No experimento, conforme os compostos orgânicos foram sendo oxidados ou parcialmente destruídos pelo ozônio, o efeito da qualidade do efluente sobre o “hold up” foi diminuindo de intensidade.

O efeito da vazão de gás sobre a eficiência da transferência de massa foi também avaliado por Zhou & Smith (2000). Por meio de um analisador de partículas a laser, os autores observaram que aumentando as vazões de gás de 1 para 2,5 L min⁻¹ houve aumento quase que proporcional da superfície específica total das bolhas, não devido a alterações significativas em seu tamanho, mas ao seu aumento em número. Os autores sugerem que a vazão de gás foi o fator mais importante a afetar a eficiência da transferência de massa durante este experimento e atribuem esse fenômeno ao aumento substancial no “hold up” promovido pelo aumento da vazão.

3.9 Ação do ozônio sobre as características físico-químicas do efluente

Como efeito combinado à desinfecção, a aplicação de ozônio produz a oxidação de poluentes inorgânicos e orgânicos, aumenta a biodegradabilidade de esgotos e reduz a concentração de precursores de trihalometanos. Além disso, oxigena o efluente tratado.

3.9.1 Oxidação de poluentes orgânicos e inorgânicos

O ozônio é usado na oxidação/destruição de micro-poluentes orgânicos – como fenóis, ácidos alifáticos, alguns tipos de pesticidas e compostos orgânicos que conferem odor e sabor à água (PRADOS et al, 1995, CAMEL & BERMOND, 1998; PARASKEVA & GRAHAM, 2002). Além disso, reage com uma série de compostos inorgânicos como sulfetos, nitritos, ferro, manganês e íons amônio.

O ozônio também provoca mudanças estruturais substanciais em macropoluentes orgânicos e compostos húmicos, causando oxidação de duplas ligações e estruturas aromáticas, e despolimerização. Em efluentes secundários, as reações com o ozônio provocam alterações principalmente na cor e na absorbância UV (CAMEL & BERMOND, 1998; PARASKEVA & GRAHAM, 2002, SEVIMLI et al., 2003). Xu et al (2002) obtiveram remoção entre 28 e 55 % de absorbância UV, quando aplicadas doses de 2 a 13 mg L⁻¹ em efluentes secundários. Estes autores não observaram, entretanto, redução significativa de DQO para doses empregadas de até 21,1 mg L⁻¹.

Diferentemente de Xu et al. (2002), Langlais et al. (1992) reportaram que doses de ozônio entre 6 e 12 mg L⁻¹, necessárias à redução de 3 a 4 log de coliformes fecais

nos efluentes secundários por eles desinfetados, causaram redução média de 25 % na DQO e de 80 % na concentração de nitritos. Nestes experimentos, concentrações de nitrogênio Kjeldahl, amônia, nitrato e fósforo permaneceram inalteradas.

No experimento de Langlais et al (1992), análises em cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massa permitiram detectar mudanças significativas na natureza e concentração dos compostos orgânicos presentes. Houve eliminação completa ou parcial de compostos aromáticos e de ácidos graxos insaturados, conjugado ao surgimento ou aumento na concentração de aldeídos e ácidos graxos saturados de cadeia curta (6 a 9 átomos de carbono). Não foi, contudo, detectada alteração na concentração de ácidos graxos de cadeia longa (10 a 18 átomos de carbono). Além disso, testes bioquímicos revelaram redução da concentração de aminoácidos combinados, acompanhado pelo surgimento de aminoácidos livres, estes últimos, porém, 100 vezes menos concentrados que no efluente original. A concentração de polissacarídeos foi reduzida e houve acréscimo de monossacarídeos. Langlais et al (1992) e outros autores também reportaram redução na concentração de detergentes aniônicos.

No Reino Unido, a única planta que utiliza ozônio para tratamento de efluentes secundários opera principalmente para redução de cor, devido à presença de corantes no esgoto bruto. Esta planta é capaz de remover entre 30 e 80 % da cor em comprimentos de onda entre 400 e 600 nm (CHURCHLEY, 1998). Paraskeva et al (1997) obtiveram redução de cor (400 nm) de efluentes secundários entre 15 e 70 %, quando foram aplicadas doses entre 2,5 e 30 mg L⁻¹.

De acordo com Tchobanoglous et al. (2003), a coloração de efluentes municipais deve-se, não apenas à presença de compostos orgânicos, como também ao desenvolvimento de condições anaeróbias e de possíveis contribuições industriais. Segundo os autores, na maioria dos casos, a cor cinzenta ou negra dos efluentes se deve à formação de sulfetos metálicos, produto da reação entre os sulfetos formados em condições anaeróbias e metais presentes no esgoto. O ozônio atua na oxidação

desses sulfetos metálicos a enxofre, sulfitos e sulfatos; nitritos a nitratos; ferro a hidróxido de ferro, manganês a hidróxido de manganês (USEPA, 1999; COSTA, 2003) e brometos a bromatos, o que será discutido no item 3.10.

3.9.2 Aumento da biodegradabilidade

O ozônio é efetivo na oxidação parcial de compostos orgânicos de alta massa molecular a compostos mais facilmente biodegradáveis, quando aplicadas dosagens típicas dos processos de desinfecção. Vários autores têm evidenciado que a oxidação de compostos recalcitrantes promovida pelo ozônio em efluentes secundários, leva a um acréscimo de DBO_5 .

Xu et al (2001) observaram que, apesar da concentração de DQO não ter sido significativamente alterada, efluentes secundários altamente poluídos tratados com doses de até $21,1 \text{ mg L}^{-1}$ sofreram acréscimo na DBO_5 em até 20 %. Estes autores também observaram acréscimo da DQO dissolvida, provavelmente devido à conversão de material particulado em compostos dissolvidos.

Aumento de biodegradabilidade também foi observado por Volk et al (1993) em águas superficiais e efluentes de filtros de areia, aos quais foram aplicadas doses de ozônio de até 10 mg L^{-1} . O autor reporta que a máxima formação de carbono orgânico dissolvido biodegradável se deu em doses entre 0,25 e 0,50 $\text{mg O}_3 / \text{mg}$ de DQO, em tempos de contato de 5 minutos. Observou também que o aumento da biodegradabilidade foi mais dependente da dose de ozônio que do tempo de contato. Segundo o autor, a demanda exercida pelos compostos orgânicos e o aumento na DBO e DQO dependem da estrutura química e dos grupos funcionais presentes na matéria orgânica.

3.9.3 Oxigênio dissolvido

Em geral, os sistemas de desinfecção com ozônio operam pela aplicação de um gás composto de ar ou oxigênio com concentrações mássicas de ozônio entre 1,6 e 16 %. O oxigênio originalmente presente na corrente gasosa e o ozônio que não reagiu e se decompôs a oxigênio contribuem para o aumento na concentração de oxigênio dissolvido no efluente quase ao nível da saturação, o que é benéfico para os corpos receptores (PARASKEVA et al, 1997).

3.10 Formação de subprodutos e toxicidade

Devido ao alto potencial de oxidação do ozônio, existe uma preocupação quanto à natureza dos subprodutos formados e sua possível toxicidade (PARASKEVA & GRAHAM, 2002, MONARCA et al., 2000). Existe, entretanto, escassez de informação quanto aos subprodutos formados pela ozonização de efluentes municipais, devido à dificuldade prática de identificar e quantificar compostos individuais em baixas concentrações em uma matriz complexa como o efluente.

3.10.1 Natureza dos subprodutos formados

Os subprodutos formados pela reação entre o ozônio e os constituintes do esgoto são, em sua maioria, aldeídos e ácidos carboxílicos (CAMEL & BERMOND, 1998). Segundo Paraskeva & Graham (2002), além desses compostos, a ozonização de efluentes secundários e terciários provoca aumento da concentração de ácidos graxos de cadeia curta, álcoois, alcanos, cetonas e aminoácidos livres. De acordo com

Gonçalves (2003), os subprodutos da ozonização de compostos orgânicos são, em geral, espécies químicas mais polares e menos voláteis, odorosas e tóxicas que as espécies originais. Como estes compostos são facilmente biodegradáveis, Tchobanoglous et al. (2003) sugere a sua remoção pela aplicação no solo, passagem em filtros biológicos ou colunas de carbono.

Uma das principais vantagens do ozônio é que seu uso como desinfetante permite minimizar a formação de subprodutos organoclorados, como trihalometanos, haloacetonitrilas, halocetonas e haloácidos, quando usado em substituição ao processo de cloração (MONARCA et al, 2000; USEPA, 1999). Entretanto, se o efluente contiver bromo, o ozônio pode formar subprodutos organobromados.

A reação entre bromo e ozônio envolve a formação intermediária de ácido hipobromoso, que reage com mais ozônio para formar bromatos - compostos com potencial carcinogênico. O ácido hipobromoso pode também reagir diretamente com precursores orgânicos, formando bromofórmio e outras espécies brominadas (PARASKEVA & GRAHAM, 2002). O DBPR (Departamento de Regulamentação Profissional e de Negócios dos Estados Unidos) requer que sistemas que usam ozônio para desinfecção ou oxidação sejam monitorados para bromatos pelo método analítico de cromatografia iônica especificado pela *USEPA 300.1: Determinação dos Ânions Inorgânicos em Águas Potáveis por Cromatografia Iônica 1.0* (USEPA, 1999).

Muitos estudos já foram publicados sobre os fatores que afetam a formação de compostos bromados e como minimizar a formação de bromatos durante o tratamento de água. Porém, para tratamento de esgotos pouco se sabe. Liberti et al. (1999) desinfetaram efluentes secundários com conteúdo significativo de bromo, de até 3 mg L⁻¹. Neste experimento não foi, entretanto, observada formação apreciável de bromatos ou bromofórmio. Segundo os autores citados, a presença de amônia no efluente inibiu a formação desses compostos, dado que a amônia compete pela reação com o ácido hipobromoso, formando monobromaminas em velocidades de reação bem maiores que aquelas em que são formados bromatos ou bromofórmio (CAMEL & BERMOND, 1998).

Paraskeva et al (1997) utilizaram a concentração de compostos orgânicos adsorváveis, AOX, como indicativo da presença de compostos organo-halogenados. Observaram que em efluentes secundários a concentração de AOX aumentou quando foram aplicadas doses baixas de ozônio. Doses de ozônio mais altas resultaram em diminuição da concentração de AOX, que, em doses superiores a 20 mg L⁻¹ atingiram valores similares ou menores que a concentração observada antes da ozonização.

3.10.2 Mutagenicidade e toxicidade

Águas de abastecimento têm sido intensamente estudadas para determinação de efeitos tóxicos e mutagênicos provocados por processos de desinfecção. Esgotos municipais, têm sido menos estudados, apesar da presença de uma série de precursores orgânicos que podem reagir com os desinfetantes, produzindo compostos com propriedades mutagênicas desconhecidas (MONARCA et al., 2000). A toxicidade potencial do ozônio a organismos aquáticos está associada aos subprodutos da desinfecção, não ao ozônio propriamente dito, já que sua concentração residual atinge valores nulos em poucos minutos.

Ensaio de toxicidade são normalmente feitos por meio da exposição de organismos representativos do ponto de vista ecológico a concentrações variadas do efluente, antes e após a desinfecção, durante tempos determinados. Em geral, opta-se pela avaliação da toxicidade da mistura porque os subprodutos formados dependem da composição do efluente. Esta abordagem não permite, entretanto, determinar a causa específica da toxicidade (GONÇALVES, 2003). A toxicidade da mistura é avaliada a partir dos efeitos produzidos sobre as funções biológicas fundamentais dos organismos, como reprodução, crescimento, mutagenicidade e morte. Toxicidade aguda e toxicidade crônica são definidas de acordo com a concentração do agente tóxico e do tempo de exposição.

A toxicidade aguda é aquela em que o efeito é manifestado em curto espaço de tempo, tipicamente 48 ou 96 horas após administração de dose única de uma substância (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Permite estabelecer a relação entre a dose administrada e a intensidade do efeito adverso. Além disso, a partir da toxicidade aguda calcula-se a concentração letal, por definição, aquela que causa morte de 50 % da população exposta (GONÇALVES, 2003).

A toxicidade crônica permite a detecção da toxicidade total e caracterizar o perfil toxicológico sobre os organismos após exposição repetida e prolongada, em geral durante pelo menos um décimo do tempo do ciclo de vida do organismo (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Permite, portanto, observar efeitos que aparecem após longo período de latência ou efeitos cumulativos (GONÇALVES, 2003).

Bassani (2003) realizou dois testes de toxicidade aguda em *Daphnia magna*, exposta durante 48 horas a efluentes sem diluição e diluídos, que haviam recebido doses de $4,1 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ em processo batelada. Neste estudo não foi evidenciada toxicidade aguda, já que não houve mortalidade. Testes de genotoxicidade com o mesmo produto desinfetado foram realizados por este autor nos organismos *Geophagus brasiliensis* e *Oriochromis niloticus*. Também não foi observada indução de micronúcleos, indicando que os subprodutos da ozonização não foram genotóxicos na condição do teste. Contudo, o autor sugere que sejam feitos experimentos em contínuo para avaliar o potencial de genotoxicidade dos subprodutos da ozonização e efeitos tóxicos crônicos.

Na França, Langlais et al. (1992) estudaram a toxicidade de efluentes sanitários desinfetados com doses de ozônio entre 6 e 12 mg L^{-1} , em que se obteve inativação entre 3 e 4 unidades logarítmicas de coliformes fecais. Nestes testes não foi evidenciada presença de compostos tóxicos que afetassem as espécies de peixe *Brachydanio rerio* e de crustáceo *Artemia nauplii*, antes ou após a ozonização. A espécie de peixe testada foi afetada, entretanto, nas amostras sem desinfecção que apresentaram grandes concentrações de nitrogênio amoniacal. Os mesmos autores

observaram menor crescimento de algas verdes no efluente ozonizado que naquele não ozonizado.

Monarca et al. (2000) estudaram a toxicidade de efluentes tratados por sistema de lodos ativados e desinfetados com 4 desinfetantes distintos - dióxido de cloro, ozônio, ácido paracético ou radiação UV - tanto no verão quanto no inverno, no norte da Itália. Nas amostras coletadas no verão, doses de 3 mg L⁻¹ de ozônio apresentaram resultado positivo no teste de Ames para mutagenicidade, além de toxicidade contra a bactéria *Vibrio fischeri* em ensaio de bioluminescência. Estes resultados também foram observados com aplicação de 1 mg L⁻¹ de ácido paracético e 1,5 mg L⁻¹ de dióxido de cloro. No período do inverno, os mesmos testes de toxicidade mostraram que o ozônio, em dose de 2,5 mg L⁻¹, e o ácido paracético, em dose de 1 mg L⁻¹, foram capazes de remover substâncias tóxicas então presentes no efluente bruto e de lodo ativado.

Em nenhuma das estações do ano, entretanto, o ozônio produziu mutação cromossômica em raízes de *Allium cepa* ou formação de micronúcleos em pólen de *Tradescantia*, mesmo quando o efluente bruto ou de lodos ativados induziu essas mutações. Os autores sugerem, entretanto, que maior quantidade de estudos seja executada, já que é muito difícil afirmar com segurança qual é o efeito do desinfetante sobre a mutagenicidade do esgoto tratado, que sofre influência de uma numerosa quantidade de variáveis presentes em plantas de tratamento de esgoto.

3.11 Componentes principais do sistema de desinfecção com ozônio

Sistemas de desinfecção por ozônio são, em geral, formados pelos seguintes componentes básicos: suprimento de energia elétrica, sistema de preparação e alimentação de gás ao gerador, gerador de ozônio, câmara de contato e sistema de destruição de gás remanescente (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

O dimensionamento dos componentes do sistema é determinado pela vazão de efluente a ser tratado e as doses requeridas para desinfecção. Sistemas de desinfecção com ozônio são normalmente dimensionados para atender entre duas e três vezes a vazão média diária do efluente, ou seja, para atingir os padrões de lançamento durante os picos de vazão (DOE, 1998).

Além disso, todos os equipamentos que fiquem em contato com o ozônio devem necessariamente ser construídos em materiais resistentes à corrosão, como aço inoxidável austenítico (série 300), vidro e outras cerâmicas, Teflon® ou Hypalon para vedação e concreto de cimento tipo II e tipo IV (ROBSON & RICE, 1991; USEPA, 1999).

3.11.1 Suprimento de energia elétrica

De acordo com TCHOBANOGLIOUS (2003), o maior requerimento por energia elétrica no processo de ozonização é a conversão de oxigênio em ozônio. Energia adicional é necessária para preparação do gás de alimentação, operação da câmara de contato, destruição de ozônio residual, instrumentação e monitoração. Na Tabela 3.8 é apresentado o consumo típico de energia para aplicação de ozônio.

Tabela 3.8 Consumo típico de energia para geração e aplicação de ozônio

Componente	Preparação de ar (compressor e secadores)	Geração de ozônio		Câmara de contato	Outros usos
		Ar	O ₂		
kWh kg ⁻¹ de ozônio	4,4 – 6,6	13,2 – 19,8	6,6 - 13,2	2,2 - 6,6	1,2 – 2,2

Fonte: Tchobanoglous et al. (2003)

O suprimento de energia elétrica para geração de ozônio pode ser classificado como: baixa frequência ou de linha (50 ou 60 Hz), frequência média (600 Hz), ou alta frequência (2.000 Hz). Sistemas de baixa frequência e voltagem variável são os mais comumente aplicados em geração de ozônio.

3.11.2 Geração

O ozônio é gerado pela combinação de um átomo de oxigênio com uma molécula de oxigênio, por meio de uma reação endotérmica (Equação 3.12). Todos os processos capazes de dissociar o oxigênio molecular em radicais de oxigênio são potencialmente capazes de produzir ozônio. Alguns processos para geração de ozônio conhecidos são a reação fotoquímica, pela exposição do oxigênio à luz UV em 254 nm de comprimento de onda, geração pela eletrólise de ácido sulfúrico, geração rádio-química e geração por descarga corona (IGLESIAS, 2002; USEPA, 1986). Devido à instabilidade da molécula de ozônio, o gás deve ser gerado no ponto de aplicação, o que representa uma grande economia de espaço e elimina riscos associados a armazenamento e transporte.



O processo de geração por descarga corona, Figura 3.4, é o mais amplamente utilizado e consiste na aplicação de uma corrente alternada de alta voltagem - entre 6 a 20 kV - em um *gap* dielétrico por onde passa o ar seco e limpo ou oxigênio puro (USEPA, 1999). Os geradores podem ser dos tipos prato, tubo vertical e tubo horizontal. O dielétrico pode ser construído tanto em vidro como em cerâmica, esta última mais eficiente em termos energéticos.

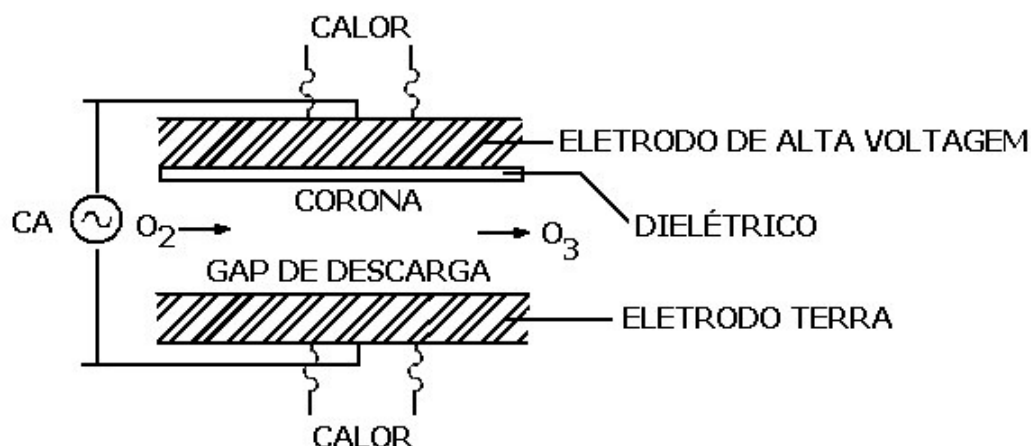


Figura 3.4 Esquema do sistema tipo descarga corona de geração de ozônio.

Fonte: Adaptado de USEPA (1999) e de Evans (1972).

As plantas de geração de ozônio podem ainda ser identificadas conforme o gás utilizado para alimentação: ar ou oxigênio de alta pureza. O uso de ar para geração de ozônio exige que o ar seja filtrado e seco antes de passar pelo processo de descarga corona. Isto porque a presença de umidade no gás pode produzir um condensado muito corrosivo dentro do reator. Além disso, o rendimento do equipamento pode ser reduzido pela formação de óxidos de nitrogênio, como o ácido nítrico.

Os sistemas que utilizam oxigênio de alta pureza podem obter oxigênio tanto em processos criogênicos como por peneiras moleculares. Segundo Robson & Rice (1991), das 15 plantas de desinfecção com ozônio que operavam a partir do oxigênio de alta pureza nos Estados Unidos, 11 aplicavam o processo criogênico e 4 o processo de peneiras moleculares. Isso porque, devido ao seu custo comparativamente mais alto até o final da década de 1980, o processo por peneiras moleculares era limitado a plantas com capacidade para tratamento de até 38.000 m³/dia. Vazões maiores dependiam do uso de oxigênio criogênico. Atualmente esta limitação já não existe mais. Ambos os processos podem ser utilizados independentemente do volume a ser tratado.

As principais diferenças entre os sistemas que utilizam ar e aqueles que utilizam oxigênio de alta pureza são os custos energéticos e as concentrações de ozônio que cada sistema pode produzir. De acordo com Costa (2003), que discorda dos dados da Tabela 3.8 fornecidos por Tchobanoglous (2003), para produzir 1 g de ozônio a partir do oxigênio, consomem-se aproximadamente 708 calorias ou 0,82 watt-hora. Segundo a autora, a partir do ar, o consumo de energia aumenta para entre 15 e 20 watt-hora, mais ou menos os mesmos valores reportados por Tchobanoglous (2003).

Processos que utilizam oxigênio têm capacidade de geração de ozônio de 1,7 a 2,5 vezes àquela obtida quando o ar é utilizado (IGLESIAS, 2002). Segundo Paraskeva & Graham (2002), equipamentos de última geração que operam a partir do ar, em geral, produzem ozônio em concentrações mássicas de até 6 %, contra 20 % daqueles alimentados diretamente com oxigênio.

Entre 85 e 95 % da energia elétrica consumida na geração de ozônio é convertida em calor, o que torna necessária a adoção de um dispositivo para resfriamento do sistema. A remoção de calor tem por objetivo aumentar a vida útil do equipamento. Além disso, o resfriamento do gás ozonizado promove aumento do desempenho do equipamento, dado que a meia vida do ozônio aumenta conforme a temperatura diminui. O resfriamento pode ser feito usando água, óleo, ou freon em água ou ar (DOE, 1998).

3.11.3 Câmara de contato e dispositivo difusor

A câmara de contato ou reator de desinfecção é o ambiente que proporciona contato entre a corrente de ozônio e a corrente líquida de esgoto. Para maximizar o contato entre as fases normalmente são utilizadas câmaras de contato cobertas e profundas (USEPA, 1999, TCHOBANOGLIOUS et al., 2003) - em que são adotadas

condições de fluxo pistão na fase líquida - e sistemas difusores de gás. Além disso, as câmaras de contato devem ser projetadas com suficiente “headspace”, ou seja, borda livre, de forma a minimizar a quantidade de espuma carregada pelo gás de exaustão do reator (ROBSON & RICE, 1991; DOE, 1998).

Uma variedade de dispositivos de dispersão de gás tem sido aplicada para dissolução do ozônio. Os sistemas mais comuns são os difusores de bolhas finas, injetores por pressão positiva (tubo U), ou negativa (tubos de Venturi), e misturadores de turbina (WOJTENKO, 2001; CRAIK et al., 2003).

As câmaras de contato podem operar tanto em contra-corrente, com fluxo ascendente de gás e descendente de líquido, como em co-corrente, com gás e líquido sendo alimentados pela base do reator. Difusores de bolhas, posicionados em contra-corrente ao fluxo líquido, são os sistemas mais comuns e eficientes para transferência de ozônio ao esgoto (WOJTENKO, 2001; DOE, 1998; USEPA, 1986; VENOSA et al., 1979). De acordo com Gonçalves (2003), pode-se obter transferência eficiente com o uso de difusores porosos com vazios intergranulares da ordem de 50 a 100 μm , que produzam bolhas de diâmetro entre 3 e 5 mm.

USEPA (1999) e DOE (1998) sugerem o uso de câmaras de contato tripartidas, com os difusores distribuídos entre os dois primeiros estágios. No primeiro estágio ocorrem as reações rápidas, no segundo, as reações mais lentas e no terceiro, sem difusores, as reações lentas se completam e o ozônio se decompõe. Várias pesquisas recentes têm demonstrado, entretanto, que baixos tempos de contato são suficientes para a inativação dos microrganismos e decomposição do ozônio, tornando desnecessário o uso de mais de um estágio, quando o sistema apresenta transferência de massa eficiente (XU et al., 2002; FINCH & SMITH, 1989; SAVOYE et al., 2001; LABATIUK et al., 1992 ; TYRRELL et al., 1995).

3.11.4 Sistema de destruição de ozônio

Como o ozônio é um gás tóxico, plantas em escala real normalmente empregam sistemas de destruição de ozônio na saída da câmara de contato, para prevenir a liberação para a atmosfera de gás que não tenha se solubilizado. Além disso, as doses de ozônio aplicadas devem ser compatíveis com a capacidade de transferência de massa do sistema para evitar perdas desnecessárias (USEPA, 1999).

O ozônio residual na corrente gasosa pode ser recirculado para a câmara de contato ou eliminado por redução química e destruição fotoquímica, térmica, ou catalítica (TCHOBANOGLOUS et al, 2003; DOE, 1998). A redução química consiste na lavagem do gás com um agente redutor, como o iodeto de potássio. Na destruição fotoquímica utiliza-se radiação ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm.

A destruição térmica é atingida pelo aquecimento do gás de exaustão, normalmente entre 250 °C e 3500 °C, durante intervalos de tempo que variam entre 1 e 3 segundos. Este método inclui dispositivos de recuperação do calor para redução do custo energético. Quando o oxigênio é utilizado como gás de alimentação do gerador de ozônio, a destruição térmica não é normalmente usada, dado que o oxigênio é inflamável em altas concentrações e temperaturas.

A destruição catalítica ocorre com o uso de metais, ou óxidos de metais, como a platina ou o paládio, como catalisadores. A catálise propicia a redução da faixa operacional de temperatura para entre 48 e 880 °C, o que constitui sua principal vantagem em relação à destruição térmica. Desvantagens deste processo são o potencial para envenenamento por sulfeto de hidrogênio e outros sulfetos orgânicos, a condensação de umidade no catalisador e os altos custos para a sua substituição (DOE, 1998).

3.12 Modelagem hidrodinâmica de reatores de desinfecção com ozônio

Os reatores de desinfecção, ou câmaras de contato, podem operar em batelada - sem alimentação ou descarga durante o tempo em que a reação se processa, ou em fluxo contínuo - quando não ocorre acúmulo de massa no reator e o fluxo de alimentação é igual ao fluxo de descarga. Os reatores contínuos são caracterizados por dois modelos ideais de escoamento, a mistura completa e o fluxo pistão.

Reatores de mistura completa apresentam dispersão total das partículas no corpo do reator, ou seja, todos os pontos do reator, inclusive a saída, apresentam as mesmas propriedades (composição, temperatura, etc). Os reatores tubulares ou de fluxo pistão ideal são caracterizados pela dispersão axial nula, ou seja, as partículas deixam o reator na mesma ordem em que são alimentadas, após um tempo médio igual ao tempo de detenção hidráulica teórico. Os reatores tubulares produzem eficiências mais elevadas em processos de desinfecção de esgotos, pois permitem melhor distribuição dos tempos de residência na câmara de contato, facilitando que todo o volume a ser desinfetado entre, de forma homogênea, em contato com o desinfetante (GONÇALVES, 2003; TCHONOBAGLOUS et al., 2003).

Na prática, entretanto, reatores de fluxo pistão são raramente ideais, ou seja, sempre apresentam alguma mistura longitudinal. O grau de mistura longitudinal é função da geometria do reator e dos sistemas de alimentação e descarga, da velocidade de escoamento, das correntes de densidade provocadas pelas diferenças de temperatura e da dispersão por difusão molecular. Conhecer o comportamento do fluxo nos reatores é fundamental para a determinação dos tempos reais de residência e do desempenho do reator.

3.12.1 Determinação do comportamento hidrodinâmico no reator

A injeção de traçadores conservativos, ou não reativos, é um dos métodos mais simples para a determinação das características de fluxo de reatores, ou seja, da distribuição dos tempos de detenção. Dois métodos comuns de injeção de traçadores são a adição em pulso, em que um pequeno volume de traçador é injetado na corrente de alimentação, e adição em degrau, quando a corrente original de alimentação é substituída pela alimentação contínua de traçador.

A distribuição de saída do traçador no tempo, t , irá determinar o quanto um reator tubular se afasta do fluxo pistão ideal. Em reatores de fluxo pistão ideal submetidos à injeção de um traçador em pulso, o traçador é eliminado do reator após o tempo de detenção teórico - razão entre o volume do reator e a vazão. Quanto mais distante do ideal estiver o fluxo, mais se aproximará do regime mistura completa, ou seja, apresentará dispersão longitudinal.

Em reatores de fluxo pistão, o tempo médio de residência é dado pela centróide de distribuição da concentração. As equações 3.13a e 3.13b representam o tempo médio de residência para medição contínua e para uma série de medidas discretas no tempo, respectivamente (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

$$t_c = \frac{\int_0^{\infty} tC(t)dt}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (\text{Equação 3.13a})$$

$$t_{\Delta c} \approx \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (\text{Equação 3.13b})$$

Sendo t_c o tempo médio de residência derivado da curva do traçador

$t_{\Delta c}$ o tempo médio de residência derivado de medições discretas

t o tempo e t_i é o tempo na i ésima medição;

$C(t)$ e C_i as concentração do traçador (ML^{-3}) no tempo t e na i ésima medição Δt_i o incremento de tempo para medição de C_i .

A variância, definida como a variação de distribuição no tempo, é dada pelas equações 3.14a e 3.14b, para medição contínua e medições discretas no tempo.

$$\sigma_c^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} - (t_c)^2 \quad (\text{Equação 3.14a}) \quad \sigma_{\Delta c}^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - (t_{\Delta c})^2 \quad (\text{Equação 3.14b})$$

Para padronizar a análise da concentração de saída de uma perturbação em pulso, os dados de medida das concentrações são em geral normalizados dividindo-se os valores de concentração por uma função apropriada, que leve a área sob a curva a igualar-se a um. A curva normalizada, formalmente conhecida como curva de distribuição do tempo de residência (DTR), ou curva E, é definida pela Equação 3.15 (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; RICHARDSON & PEACOCK, 1994).

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{Equação 3.15})$$

Sendo $E(t)$ a função de distribuição dos tempos de residência.

$E(t)$ se relaciona às curvas $C(t)$ de acordo com a Equação 3.16a ou 3.16b, para valores contínuos ou medidas discretas, respectivamente.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{Equação 3.16a}) \quad E(t) \approx \frac{C}{\sum C \Delta t} \quad (\text{Equação 3.16b})$$

O tempo médio de residência em $E(t)$ é dado pelas equações 3.17a e 3.17b.

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (\text{Equação 3.17a}) \quad t_m \approx \sum tE(t)dt \quad (\text{Equação 3.17b})$$

A curva cumulativa de distribuição dos tempos de residência $F(t)$, definida pelas equações 3.18a e 3.18b, expressa a quantidade de traçador que deixou o reator até um tempo t e permite avaliar a distribuição dos tempos de residência.

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad (\text{Equação 3.18a}) \quad F(t) = \sum E(t)\Delta t \quad (\text{Equação 3.18b})$$

Morrill (1932) sugere que a razão entre os tempos em que 90 % do traçador e 10 % do traçador tenham sido recuperados (T_{90}/T_{10}) é uma medida do índice de dispersão. Os percentis são obtidos por meio da construção de um gráfico do tempo pela porcentagem cumulativa que já deixou o reator. O IDM, índice de dispersão de Morrill, assume o valor de 1,0 para um reator pistão ideal (MORRILL, 1932) e em torno de 21,9 para um reator mistura completa (USEPA, 1986). A Agência de Proteção Ambiental Norte-americana considera também que reatores de fluxo pistão cujo IDM seja de até 2,0 apresentam pequena dispersão axial e podem ser considerados eficientes.

A dispersão axial devido à combinação entre difusão molecular, diferença nas velocidades de escoamento e turbulência pode ser representada pelo grupo adimensional $D/\mu L$ denominado número de dispersão “d”. O número de dispersão, d , e o coeficiente de dispersão, D , podem ser calculados de acordo com as equações 3.19 e 3.20. Valores típicos de números de dispersão são apresentados na Tabela 3.9.

$$d \approx \frac{1}{2} * \frac{\sigma_{\Delta c}^2}{\theta^2} \quad (\text{Equação 3.19})$$

$$D = d\mu L \quad (\text{Equação 3.20})$$

Sendo $\sigma_{\Delta C}^2$ a variância, dada pela Equação 3.14

θ_H o tempo de detenção teórico

μ a velocidade de escoamento

L o comprimento do reator

Tabela 3.9 Valores típicos de números de dispersão em reatores.

$d = 0$	$d \leq 0,05$	$0,05 \leq d \leq 0,25$	$d \geq 0,25$	$d \rightarrow \infty$
Pistão ideal	Baixa dispersão	Dispersão Moderada	Alta dispersão	Mistura Completa

Fonte: Adaptado de Tchobanoglous et al. (2003)

Outros parâmetros, baseados na curva $E(t)$, propostos por Rebhun & Argaman (1965) apud Nour et al. (2000) são a razão entre o tempo de surgimento do pico de concentração e o tempo de detenção teórico, t_p/θ_H , e a razão entre o tempo médio de residência e o tempo de detenção teórico, t_m/θ_H . O fluxo tende ao pistão quando t_p/θ_H se aproxima de 1,0. Valores menores que 1 para t_m/θ_H , indicam presença de zonas mortas no reator.

De acordo com Richardson & Peacock (1994), pode-se também modelar o desempenho de reatores tubulares, comparando-os com uma série de reatores de mistura completa em série. Reatores de fluxo pistão ideal podem ser interpretados como uma série infinita de reatores de mistura completa, enquanto graus intermediários de dispersão podem ser associados a séries finitas de reatores de mistura completa. Quanto maior o número de reatores em série, maior a tendência para o fluxo pistão.

A função normalizada da distribuição de saída do traçador em função do tempo normalizado ($\theta = t/\theta_H$) para n reatores, é dada pela Equação 3.21 e expressa pela Figura 3.5.

$$E(\theta) = \frac{n}{(n-1)!} * (n\theta)^{n-1} e^{-n\theta} \quad (\text{Equação 3.21})$$

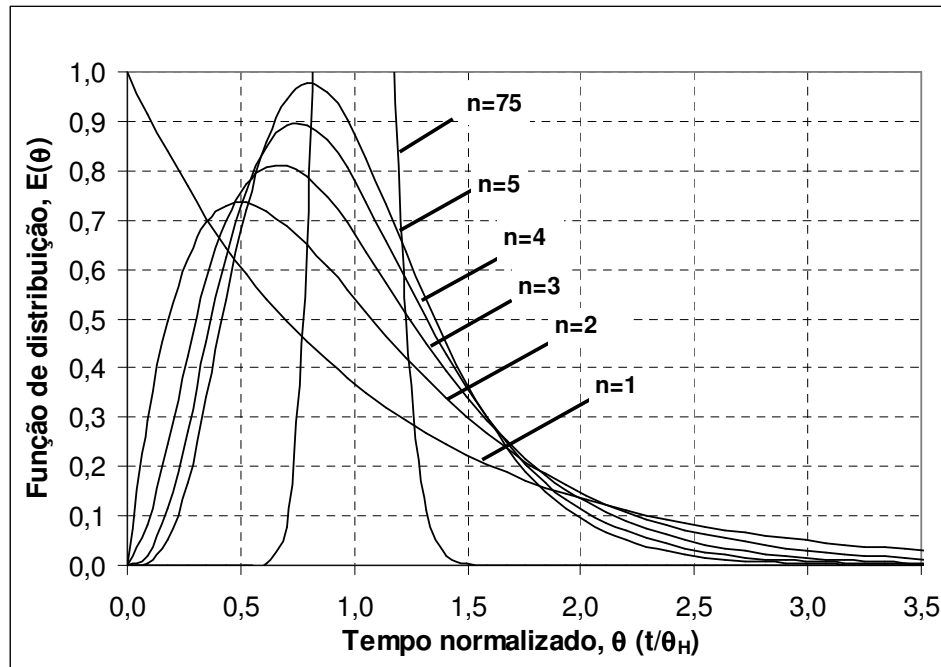


Figura 3.5 Função normalizada da distribuição de saída do traçador em função do tempo normalizado ($\theta = t/\theta_H$), para n reatores de mistura completa em série.

3.13 Considerações de segurança e saúde

À temperatura ambiente, o ozônio é um gás azul, instável, altamente corrosivo e tóxico. Tem odor forte, facilmente perceptível em concentrações de $0,02$ a $0,04 \text{ mg m}^{-3}$ - ou seja, de $0,01$ a $0,02 \text{ ppm}_v$ - muito abaixo daquelas que representam riscos à saúde. Assim, o ozônio é geralmente detectado pelos operadores antes que uma concentração perigosa seja atingida. Além disso, quando a concentração crítica é alcançada, os resultados não são imediatamente tóxicos, mas apenas sintomáticos (IGLESIAS, 2002).

A toxicidade do ozônio aos operadores da planta é dependente da concentração e do tempo de exposição. Na Figura 3.6 são apresentadas as consequências sobre a saúde humana da exposição ao ozônio no ar. Uma exposição de 0,1 ppm_v pode ser tolerada indefinidamente, enquanto a exposição a 1 ppm_v pode ser tolerada por 8 minutos e a exposição a concentrações maiores que 4 ppm_v pode ser tolerada por um minuto - antes que haja sintomas como tosse, lágrimas e irritação nas vias respiratórias (IGLESIAS, 2002).

A máxima concentração permitida de ozônio no ar, conforme estabelecido pelo American Council of Governmental Industrial Hygienists é de 0,1 ppm_v para a exposição humana contínua (40 horas semanais). Concentrações maiores que 1 ppm são extremamente pungentes e consideradas inseguras para exposição prolongada (USEPA, 1999).

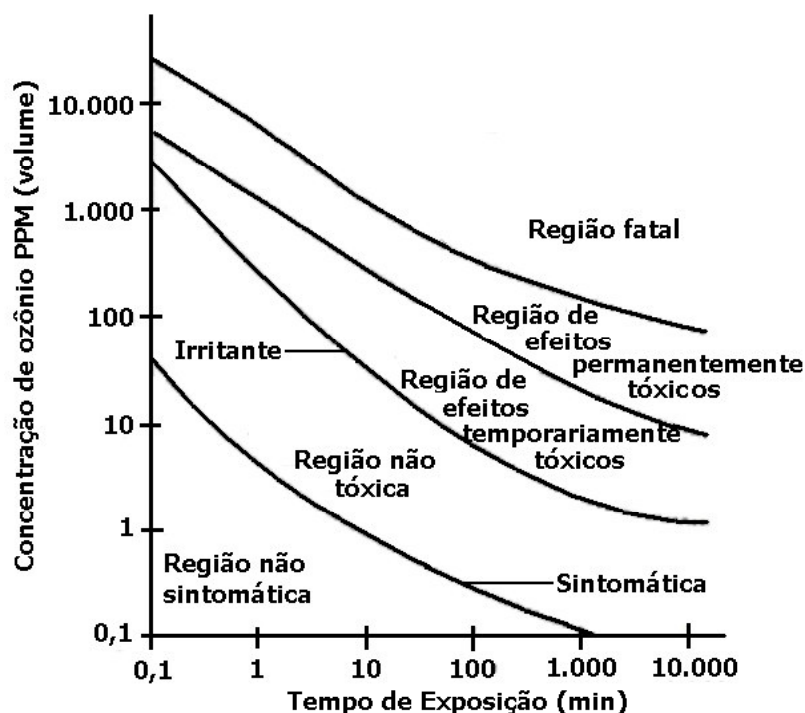


Figura 3.6 Tolerância do ser humano ao ozônio.

Fonte: adaptado de Evans (1972) e Di Bernardo (1993).

Não existe tratamento específico ao ser humano contra intoxicação com ozônio. O tratamento dos sintomas consiste apenas de repouso, oxigênio, analgésico, antibiótico e antitosse. Deve-se evitar a exposição profissional de indivíduos que estejam sofrendo de infecções ou outras doenças das vias respiratórias.

Inspeções periódicas devem ser realizadas em sistemas de desinfecção com ozônio, para verificação de vazamentos nas conexões do gerador de ozônio e outros equipamentos do sistema. Deve ser feita verificação de vazamentos, superaquecimento e estado de calibração dos equipamentos de monitoramento de ozônio. Além disso, deve-se ter por rotina purgar o sistema gerador de ozônio, a câmara de contato e o sistema destruidor de ozônio antes da abertura dos equipamentos e garantir o acesso a equipamentos de segurança para uso em caso de emergência.

3.14 Custos comparativos entre os diferentes métodos de desinfecção

Custo é um entre muitos fatores para avaliação dos vários métodos de desinfecção. O método que irá predominar é aquele em que a desinfecção ocorra facilmente, tenha riscos de saúde e segurança mínimos, seja de fácil aplicação, medida e controle, e que os equipamentos sejam de operação fácil e confiável. Na Tabela 3.10 estão relacionados os custos de capital e de processo de diferentes desinfetantes.

Tabela 3.10 Custos de capital e de operação de diversos sistemas de desinfecção.

Processo	Tamanho da Planta ($\text{m}^3 \times 10^3 \times \text{dia}$)*					
	3,8	37,9	378,5	3,8	37,9	378,5
	Custo de Capital (US\$ $\times 1000$)			Desinfecção (centavos de dólar / m^3)		
Cloro	60	190	840	0,92	0,38	0,18
Cloração/descloração	70	220	930	1,15	0,46	0,24
Cloro/Carvão	640	2800	8400	5,02	2,27	0,87
Ozônio (ar)**	190	1070	6880	1,93	1,06	0,75
Ozônio (O_2)**	160	700	4210	1,89	0,92	0,62
Radiação Ultravioleta**	70	360	1780	1,11	0,71	0,60

*Unidades originais MGD. ** Tratamento terciário não incluído nestes custos

Fonte: adaptado de WHITE (1999).

Devido aos custos relativamente altos de investimento e operação do processo de desinfecção com ozônio, geradores tipo descarga corona mais eficientes vem sendo desenvolvidos. Os geradores de tecnologia mais atual operam despendendo menos energia, economizam oxigênio e produzem ozônio em maiores concentrações.

As concentrações mássicas atingidas por geradores de última geração vão até 6 %, quando o ozônio é gerado a partir do ar e até em torno de 20 %, quando a partir do oxigênio. A elevação na concentração de ozônio no gás de alimentação propicia que a desinfecção ocorra de forma mais rápida e conseqüentemente que seja possível diminuir o tamanho do reator de desinfecção empregado (DYER-SMITH, 1997; apud PARASKEVA & GRAHAM, 2002). Além disso, favorece os processos de transferência de massa no reator, reduzindo o consumo de desinfetante.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Protótipos da Faculdade de Engenharia Civil, utilizando esgoto coletado na Estação de Tratamento de Esgotos Graminha, em Limeira, São Paulo, administrada pela Concessionária Águas de Limeira. Basicamente, o esgoto afluente à estação é constituído de águas residuárias de origem doméstica. Entretanto, ocorrem descargas irregulares de despejos industriais que, de acordo com monitoramentos efetuados por Stefanutti et al. (2002), causam variação na concentração de metais, como cobre, níquel, chumbo e zinco. A desinfecção foi efetuada em efluentes de lagoa anaeróbia e efluentes de filtros de areia, tratados por processo aeróbio.

Foi avaliada uma série de parâmetros físico-químicos e microbiológicos, antes e após a desinfecção: pH, alcalinidade, cor verdadeira e aparente, turbidez, sólidos em suspensão totais, fixos e voláteis, DQO bruta e filtrada, coliformes fecais, coliformes totais, helmintos e protozoários.

A desinfecção visou a obtenção de um efluente dentro dos padrões microbiológicos recomendados pela CONAMA 20/86 para descarga em corpos receptores de classe 2 e pela OMS (1989) para reúso em culturas agrícolas - *E. coli* em contagem inferior a 10^3 NMP/100mL e helmintos abaixo de 1 ovo L⁻¹.

4.1 Efluentes desinfetados

Dois tipos de efluentes foram desinfetados: de lagoa anaeróbia e de filtros de areia. Um resumo das características dos sistemas de tratamento prévio à desinfecção é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Sistemas de tratamento prévio à desinfecção

Sistema de Tratamento	Lagoa Anaeróbia	Filtro Superficial de Areia
Características Construtivas	Convencional	Diâmetro do filtro: 1,00 m. Altura camada de areia: 0,75 e 1,00 m. Coeficiente de uniformidade da areia: 3,9 e diâmetro efetivo: 1 mm
Alimentação	Esgoto bruto	Efluente da lagoa anaeróbia
Vazão e tempo de detenção/ Taxa Hidráulica	36 L s ⁻¹ ; 7 dias	200 L m ⁻² dia.
Frequência de Aplicação	Contínua	2 vezes ao dia
Coliformes Totais e <i>E. coli</i> no efluente	10 ⁶ <CT< 10 ⁸ 10 ⁴ < <i>E. coli</i> < 10 ⁷ NMP/100mL	10 ⁴ <CT< 10 ⁷ 10 ³ < <i>E. coli</i> < 10 ⁶ NMP/100mL
Aspecto		

A lagoa anaeróbia foi operada pela própria Concessionária Águas de Limeira, com tempo de detenção hidráulica de 7 dias e recebendo vazão de 36 L s^{-1} . O sistema recebe esgoto proveniente de 31 bairros do Município de Limeira. A lagoa anaeróbia produz um efluente quimicamente reduzido, de alta carga orgânica, cor e sólidos em suspensão. As características físicas, químicas e microbiológicas dos efluentes da lagoa coletados durante o experimento estão apresentadas no item Resultados e Discussão, na Tabela 5.2 e na Figura 5.13.

Os filtros de areia utilizados foram construídos conforme a norma NBR 13969/1997 (ABNT, 1997). A montagem, a operação e a eficiência dos filtros de areia utilizados foram detalhadamente descritos e analisados por Tonetti (2004) e Kanegae (2005).

O efluente de filtro de areia foi obtido pela passagem do efluente da lagoa anaeróbia por leitos de areia com profundidades de 1,00 e 0,75 m - superiores àquela preconizada pela NBR 13969, de 0,70 m - considerados por Kanegae (2005) como tendo desempenho idêntico na remoção de turbidez e microrganismos. O coeficiente de uniformidade da areia empregada foi de 3,9 e o diâmetro efetivo foi de 1 mm. Os filtros operaram aerobiamente com decomposição microbiológica do efluente pelo biofilme aderido à areia. As características dos efluentes dos filtros de areia e a eficiência de remoção obtida nesse sistema estão discutidas no item 5.4 e apresentadas na Tabela 5.2 e na Figura 5.14, em Resultados e Discussão.

4.2 Arranjo experimental

4.2.1 Gerador de ozônio

O ozônio foi gerado a partir de um equipamento cedido pela empresa EAGLESAT Tecnologia e Sistemas Ltda. (Figura 4.1). O gerador de ozônio era composto de um sistema concentrador de oxigênio atmosférico em série com o sistema de geração de ozônio. O oxigênio era concentrado em um par de peneiras moleculares que operavam de forma alternada: hora retendo nitrogênio atmosférico, e dando vazão ao oxigênio, hora sofrendo retrolavagem com ar para limpeza do zeólito absorvente. O gás rico em oxigênio era alimentado ao dielétrico de vidro, tubular, e convertido em ozônio por processo de descarga corona.

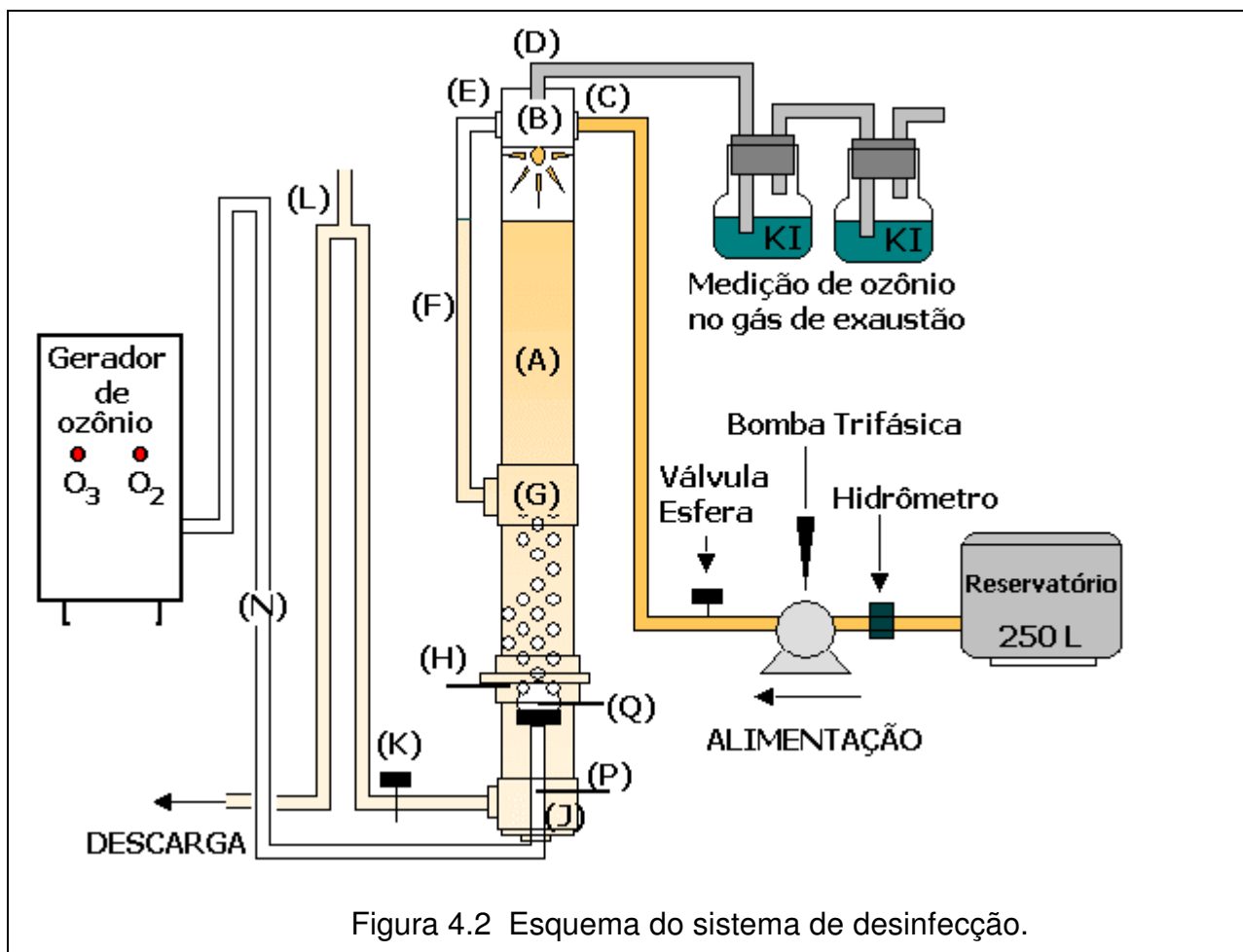
As peneiras moleculares tinham capacidade nominal de produção de oxigênio de 400 g h^{-1} , em concentração média de 90 %. A capacidade nominal de produção de ozônio era de $7 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ em concentração de aproximadamente 2 %. Esta baixa concentração de saída de ozônio em relação aos equipamentos atualmente disponíveis no mercado, capazes de produzir ozônio em concentrações de até 20 %, explica-se devido ao emprego de um gerador relativamente antigo para realização do experimento. O conjunto de peneiras moleculares e dielétrico foi projetado para operar com vazões entre 1 e 5 L/min, reguladas por meio de um rotâmetro, e com pressão de 0,9 bar.



Figura 4.1 Detalhes do gerador de ozônio utilizado. (A) painel de controle, (B) vista interna: (B1) compressor de ar, (B2) peneiras moleculares (B3) gerador corona.

4.2.2 Sistema de desinfecção

O contato entre as correntes gasosa e líquida se deu em um reator tubular, construído em PVC, com peças da linha predial Tigre, de dimensões de 2,80 m de comprimento útil, diâmetro interno de 100 mm e volume aproximado de 24 L. O reator foi desenvolvido para operação em fluxo contínuo, com as fases líquida e gasosa alimentadas em contracorrente, respectivamente no topo e no fundo da coluna. Na Figura 4.2 está apresentado o esquema, fora de escala, do sistema de desinfecção construído e o detalhamento das principais peças utilizadas.



Componente do Sistema	Peças
A) Câmara de contato do reator	Tubo de PVC, ϕ interno = 100 mm, comprimento = 3,30
B) Topo do reator	Caixa sifonada, ϕ interno = 100 mm, com 4 aberturas
C) Recalque de esgoto e encaixe	Tubo soldável de 1/2 polegada e redutores
D) Exaustão de gás e encaixe	Redutor, bico roscável e mangueira de silicone de 1/2 cm
E) Encaixe do vaso comunicante	Cotovelo e redutor
F) Vaso comunicante	Mangueira transparente de 1/2 polegada
G) 2º encaixe do vaso comunicante	Redutor, cotovelo e T 100 x 50 mm
H) Acesso para manutenção	Peça roscável CurVar 45, ϕ interno 100 mm
J) Fundo do reator/aliment. de gás	T 100 x 50 mm e plug perfurado p/ entrada de gás
K) Coletor de amostra	Válvula borboleta de 1/2 polegada.
L) Controlador de nível de líquido	Mangueira trançada 1/2 pleg., c/ abertura p/ a atmosfera
N) Alimentação de gás	Mangueira de silicone de 1/2 cm
P) Suporte do elemento poroso	Engate Flexível de 1/2 polegada x 30 cm
Q) Elemento poroso	Pedra porosa

A alimentação de esgoto ao topo do reator se deu a partir de um reservatório de 250 L, por meio de uma tubulação de ½ polegada. O recalque foi feito por uma bomba trifásica Mark KM3 - 0,55 kW, 60 Hz e 3410 rpm - cedida pela empresa Probombas. A vazão foi medida com auxílio de um cronômetro e um hidrômetro cedido pelo Setor de Manutenção da Unicamp, Estec, e controlada por uma válvula esfera, de ½ polegada. Detalhes do sistema de alimentação de esgoto estão representados na Figura 4.3.

No topo do tubo principal (Figura 4.2-A) foi soldada uma caixa sifonada (B), invertida, cujas aberturas serviram para: alimentação da corrente líquida (C), coleta dos gases de exaustão do reator (D), e conexão do sistema de vasos comunicantes (E). O sistema de vasos comunicantes foi usado para controle da altura interna do reator preenchida pelo líquido. Foi construído em mangueira transparente de meia polegada (F) e conectado ao corpo do reator com o uso de um T de dimensões 100 x 50 mm (G).

A descarga do efluente foi feita pelo fundo do reator (Figura 4.2-J). As amostras foram coletadas com auxílio de uma válvula borboleta (K), logo após a saída do reator. Na descarga do reator instalou-se uma tubulação (L) de altura igual à da coluna d'água e aberta para a atmosfera, para auxiliar o controle de nível. Na Figura 4.4 estão ilustrados detalhes do sistema de vasos comunicantes e descarga no fundo do reator.

O ozônio produzido no gerador foi alimentado na base do reator com o uso de um tubo de silicone de 5 mm de diâmetro (Figura 4.2-N) e um elemento poroso difusor de bolhas (Q). O ozônio remanescente da câmara de contato foi coletado por um tubo de silicone (D) e lavado em solução de iodeto de potássio.

Próximo ao fundo do reator foi instalada uma peça roscável (H), CurVar 45 de 100 mm de diâmetro, que permitiu acesso para manutenção do elemento difusor poroso. Internamente, no fundo do reator, foi rosqueado um engate flexível (P) (1/2" x 30 cm), para conexão entre a mangueira externa de silicone (N) de alimentação de gás e o elemento poroso (Q). Esta mangueira também serviu como suporte para o difusor. A Figura 4.5 mostra detalhes do sistema de alimentação de gases e de sua coleta.

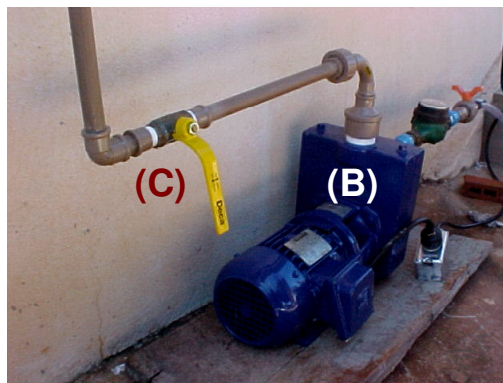
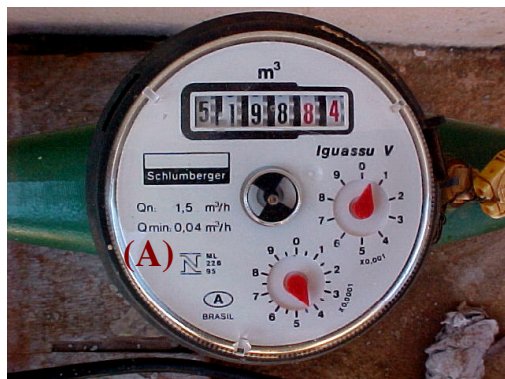


Figura 4.3 Sistema de alimentação de esgoto: (A) hidrômetro; (B) bomba, (C) válvula esfera para controle da vazão de alimentação.



Figura 4.4 Vasos comunicantes (A) descarga de esgoto no fundo do reator (B).

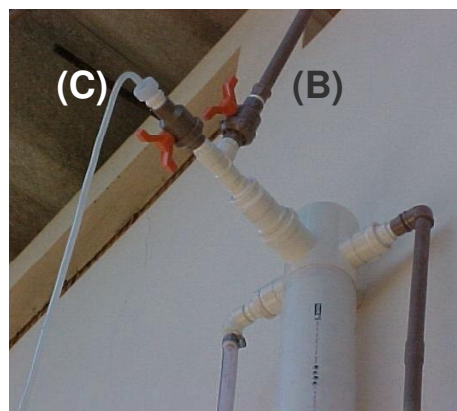
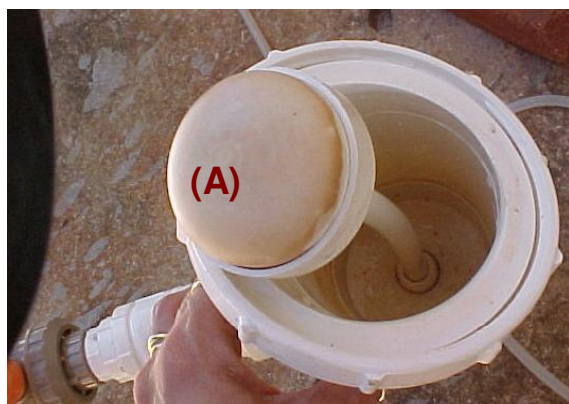


Figura 4.5 Difusor poroso de bolhas (A), exaustor (B) e coletor do gás remanescente (C).

4.3 Estudo hidrodinâmico do reator de desinfecção

As características hidrodinâmicas do reator foram avaliadas pela injeção em pulso de cloreto de sódio, em sua concentração de saturação às condições do experimento, 201,0 g L⁻¹. A solução de sal foi preparada utilizando água do sistema de distribuição, a mesma alimentada ao reator durante o estudo hidrodinâmico. A curva de correlação entre a concentração de sal e a condutividade foi construída a partir da medição de condutividade de diversas diluições conhecidas da solução de sal.

Efetuaram-se 4 ensaios com o objetivo de avaliar as características hidrodinâmicas do reator em diferentes vazões de alimentação de água e de gás. Alimentou-se água limpa em vazão constante e manteve-se o nível de líquido no reator constante, de 24,3 L. Alimentou-se o gás também em vazão constante no fundo do reator.

Após a estabilização do nível de água no vaso comunicante em novo patamar, fecharam-se a entrada e a saída de água e a entrada de gás. O volume ocupado pelo gás foi dado pela diferença entre os volumes de água observados no vaso comunicante, antes e após a alimentação de gás. O volume real ocupado pela água, após a injeção de gás, foi utilizado para cálculo do tempo de detenção hidráulica teórico, θ_H , dado pela razão entre o volume ocupado pelo líquido e a vazão da corrente líquida.

Mantendo-se as vazões das correntes líquida e gasosa e o nível de água no reator constantes (Tabela 4.2), injetou-se um pequeno volume de traçador, 100 mL, em pulso. Quarenta alíquotas foram coletadas à saída do reator a intervalos regulares, para posterior medição da condutividade. A Tabela 4.2 descreve as condições operacionais de cada ensaio realizado. A modelagem hidrodinâmica foi feita usando as equações 3.13b a 3.18b, já que os dados do experimento resultam de medições descontínuas.

Tabela 4.2 Condições operacionais adotadas nos ensaios hidrodinâmicos

Ensaio Hidrodinâmico		nº 1	Nº 2	nº 3	nº 4
Vazão de Líquido	L min ⁻¹	3,8		7,8	
Vazão de Gás	L min ⁻¹	5	1	5	1
Δt intervalo de coleta de amostra	min	0,50		0,25	
Nº de amostras		40			
Altura do reator	m	3,1			
Diâmetro Interno do Reator	m	0,1			
Velocidade de Escoamento	m s ⁻¹	0,00806		0,01655	

4.4 Medição de ozônio na corrente gasosa

Foi efetuada medição preliminar e periódica da capacidade do gerador em produzir ozônio, em mg min⁻¹. A cada experimento, o ozônio que não foi absorvido pela massa líquida e deixou o reator no gás de exaustão também foi medido. O método utilizado, descrito por Eaton et al. (2000) nas seções 2-43 e 2-44, consiste na lavagem do gás rico em ozônio em uma solução de iodeto de potássio, KI, e determinação do ozônio que reagiu pela titulação com tiosulfato de sódio, S₂O₃⁻².

A corrente gasosa que deixou o gerador ou o reator foi lavada em solução de KI 20 mg L⁻¹, durante 10 minutos. Como lavadores de gás, foram empregadas duas provetas de dois litros graduadas em série, cada qual contendo 400 mL de KI (Figura 4.6). O gás foi transportado do topo do reator para os lavadores com o uso de um tubo de silicone e borbullhado no fundo da primeira proveta por meio de um cilindro de vidro. Teores mínimos de ozônio remanescentes da primeira proveta foram consumidos por borbullhamento na segunda proveta, que liberou o gás para a atmosfera (Figura 4.6).

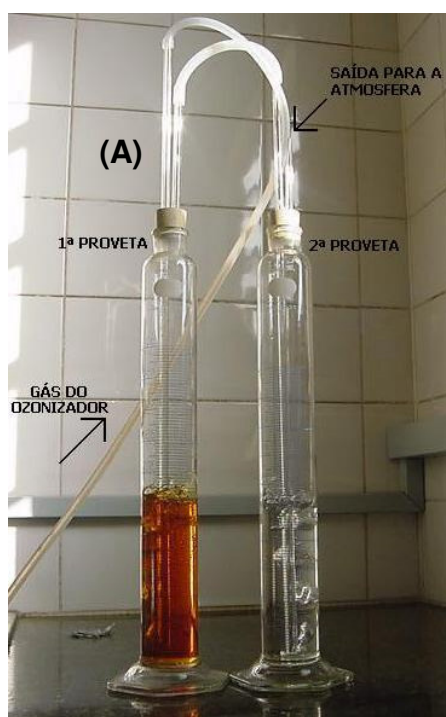


Figura 4.6 Arranjo experimental para medição do conteúdo de ozônio na corrente gasosa: (a) lavagem dos gases em solução de KI e (b) titulação com $S_2O_3^{2-}$.

A reação empregada para estimativa quantitativa da massa de ozônio em corrente gasosa consiste na liberação do iodo da solução de iodeto de potássio. Nesta reação, o elemento ativo é o oxigênio atômico liberado da molécula de ozônio, que se reverte em oxigênio molecular. A reação de oxidação do iodeto de potássio pelo ozônio é dada pela Equação 4.1.



À solução de iodeto de potássio, que sofreu borbulhamento com ozônio, adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico (2 mol L^{-1}) e titulou-se com tiosulfato de sódio $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ até que a cor amarela do iodo quase desaparecesse. Adicionou-se 1 a 2 mL de solução amido indicadora e titulou-se até o desaparecimento da cor azul. A reação de oxidação dos íons tiosulfato pelo iodo, dada pela Equação 4.2, produz o tetrationato (BACCAN et al., 1979). O ozônio produzido e remanescente do reator de desinfecção, em mg min^{-1} foi calculado conforme a Equação 4.3.



$$\text{Ozônio Produzido (mg / min)} = \frac{(A + B) * N * 24}{t} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Sendo A e B os volumes em mL titulados para o conteúdo dos balões A e B
 N é a normalidade do tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$)
 t é o tempo de borbulhamento do gás em minutos.

4.5 Transferência de ozônio à fase líquida

A dose de ozônio transferida à massa líquida, definida pela diferença entre a massa de ozônio no gás gerado e no gás de exaustão do reator, por unidade de tempo e pela vazão de líquido, foi calculada de acordo com a Equação 4.4. A eficiência de transferência foi obtida utilizando-se a Equação 4.5.

$$DOT = \frac{Q_{gás}}{Q_{líquido}} * ([O_3]_{g \text{ entrada}} - [O_3]_{g \text{ saída}}) \quad (\text{Equação 4.4})$$

$$\text{Eficiência}(E) = \frac{[O_3]_{a \text{ lim entação}} - [O_3]_{excedente}}{[O_3]_{a \text{ lim entação}}} \quad (\text{Equação 4.5})$$

Sendo E é a eficiência de transferência

$[O_3]_{\text{alimentação}}$ é a concentração de ozônio afluyente à câmara de contato ($mg \text{ L}^{-1}$)

$[O_3]_{\text{excedente}}$ é a concentração de ozônio na saída da câmara de contato ($mg \text{ L}^{-1}$)

Q_G e Q_L são as vazões de gás e de líquido respectivamente.

4.6 Planejamento experimental dos ensaios de desinfecção

Os ensaios de desinfecção, de forma geral, tiveram por objetivos determinar o efeito da dose de ozônio transferida, do tempo de contato e da forma de aplicação do ozônio sobre as características físico-químicas e microbiológicas do efluente. Na Tabela 4.3 estão sumarizadas as condições adotadas e os objetivos de cada um dos ensaios realizados. Foi analisado um total de 114 amostras, antes e após a desinfecção.

A influência do tempo de contato sobre o desempenho de desinfecção foi determinada pelo acondicionamento imediato à saída do reator, de amostras de efluente da lagoa e dos filtros, em recipientes escuros, totalmente preenchidos e hermeticamente fechados. Após tempos de contato controlados, estes recipientes foram abertos e expostos à luz do sol.

Tabela 4.3 Esquema dos ensaios de desinfecção

Ensaio	Data	Modo de Aplicação	Doses Transferidas (mg L ⁻¹)	Tempo de Contato (min)	Objeto de Avaliação
L1	30/03/04	Recirculação	8,3 / 16,6 / 24,8 / 33,0		DOT ^a
L2	06/04/04	Direta	8,7 17,3	4 / 8 / 12 / 16 8 / 12 / 16	TC ^b e R
L3	13/04/04	Recirculação	8,5 / 16,8 / 25,0 / 33,5		DOT
L3 50%	13/04/04	Recirculação L3 diluído a 50 %	4,5 / 8,9 / 16,8 / 24,5 / 32,6		Q ^c e DOT
L4	20/04/04	Recirculação	8,0 / 16,6 / 25,3 / 34,0		DOT
L4 50%	20/04/04	Recirculação L4 diluído a 50 %	4,5 / 9,1 / 17,7 / 26,4		Q e DOT
L4 25%	20/04/04	Recirculação L4 diluído a 25 %	4,5 / 9,1 / 13,6 / 18,1 / 22,6		Q e DOT
L5	08/06/04	Recirculação	7,9 / 15,8 / 23,6 / 31,5		DOT
L5 25%	08/06/04	Recirculação	2,9 / 5,7 / 8,4 / 11,0 / 13,8		Q e DOT
L6	21/07/04	Recirculação	7,9 / 15,5 / 23,2 / 30,2		DOT
L6 SR	21/07/04	Direta	14,63		R ^d

cont...

Ensaio	Data	Modo de Aplicação	Doses Transferidas (mg L ⁻¹)	Tempo de Contato (min)	Objeto de Avaliação
F1	11/05/04	Recirculação	2,2 / 4,4 / 6,7 / 8,9 / 11,1 / 13,3 / 17,3		DOT
F2	18/06/04	Recirculação	3,0 / 6,0 / 15,0 / 18,0 / 21,0		DOT
F3	22/06/04	Recirculação	3,0 / 6,1 / 9,1 / 12,1 / 15,1		DOT e R
F3 SR	22/06/04	Direta	3,0	1,8 / 4 / 10	DOT, TC e R
			5,8	2,3 / 4 / 10	
			8,8	3,4 / 4 / 10	
F4	30/06/04	Recirculação	3,0 / 6,0 / 9,1 / 12,1 / 15,1		DOT e R
F4 SR	30/06/04	Direta	6,1	3,7 / 4 / 10	DOT, TC e R
F5 SR	09/07/04	Direta	3,0	1,7 / 4 / 10	DOT e TC
			4,5	2,6 / 4 / 10	
			6,0	3,5 / 4 / 10	

Observações: DOT representa a dose de ozônio transferida; TC o tempo de contato entre o desinfetante e a corrente líquida, Q a qualidade do efluente, e R a recirculação do efluente em oposição à aplicação direta de ozônio. ^a avaliação do efeito da dose sobre a inativação de microrganismos; ^b efeito do tempo de contato sobre a inativação de microrganismos; ^c efeito da qualidade do efluente sobre o desempenho da desinfecção; ^d efeito da recirculação sobre o desempenho de desinfecção.

O efeito da dose de ozônio transferida à corrente líquida, em mg L⁻¹, sobre as características do efluente, foi determinado pela análise das amostras submetidas a diversas doses de ozônio (todos os ensaios, menos L2 e L6SR – Tabela 4.1). As amostras L3 e L4 foram diluídas com água mineral a 50 % (uma parte de esgoto para uma parte de água) e/ou 25 % (uma parte de esgoto para três partes de água) para, em conjunto com as amostras sem diluição, determinar a influência da qualidade do efluente sobre a eficiência de desinfecção.

Devido à capacidade limitada de produção de ozônio pelo gerador, durante a desinfecção dos efluentes da lagoa (doses de ozônio de até 33 mg L⁻¹), o efluente foi recirculado ao reator, com aplicação escalonada das doses de ozônio e coleta de

amostras intermediárias para análises físico-químicas e microbiológicas. Após cada passagem pelo reator de desinfecção, todo o volume de efluente desinfetado era coletado em bombonas de 200 L abertas para a atmosfera e armazenado até o término da corrida, aproximadamente 15 minutos de espera, para ser novamente alimentado ao reator, recebendo nova dose de ozônio. Para avaliar o efeito da recirculação, uma das amostras (L6 – Tabela 4.1) foi desinfetada tanto com aplicação direta como com recirculação do efluente.

Para o efluente dos filtros de areia, também foram realizados experimentos com e sem recirculação do efluente, para avaliar a interferência da forma de aplicação do ozônio sobre o desempenho de desinfecção (F3 e F3SR, F4 e F4SR – Tabela 4.1).

4.7 Coleta de amostras desinfetadas

Para um dado conjunto de condições operacionais, um intervalo de três vezes o tempo médio de detenção hidráulica foi adotado entre a partida e a coleta de amostras. De acordo com o estudo hidrodinâmico do reator, após este tempo o estado estacionário já havia sido atingido, ou seja, as amostras coletadas já não sofriam influência das condições adotadas no ensaio anterior. Cada amostra foi coletada em volume de aproximadamente 2,5 L, em 3 diferentes recipientes, um para análise de coliformes, outro para análises físico-químicas e um terceiro para análise de helmintos e protozoários. A amostra destinada à avaliação da presença de coliformes foi coletada em recipientes autoclavados.

4.8 Características microbiológicas

A análise das amostras dos efluentes se deu no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Foram determinados coliformes totais e *Escherichia coli* e feita contagem de helmintos e protozoários.

4.8.1 Coliformes totais e *Escherichia coli*

Foi empregado o método do Substrato Cromogênico Definido ONPG-MUG, (kit Colilert ®) para determinação de coliformes totais e *E. coli*, descrito por Eaton et al (2000) – sessão 9223. Este método utiliza substratos hidrolisáveis para a detecção simultânea de coliformes totais e *E. coli*.

O grupo coliformes totais é definido como todas as bactérias que possuem a enzima β -D-galactosidase. Esta enzima é responsável pela hidrólise do substrato cromogênico (orto-nitrofenil- β -D-galactopiranosídeo – ONPG) com liberação do cromogênio, o que produz mudança de cor no substrato. *E. coli* é determinado utilizando-se o substrato fluorogênico 4-metilumbelliferyl- β -D-glocuronídeo (MUG), que detecta a presença da enzima β -glucuronidase, produzida por este microrganismo. Esta enzima hidrolisa o substrato e torna a amostra fluorescente sob luz ultravioleta 366 nm.

As amostras, afluentes e efluentes à desinfecção, foram diluídas conforme estimativa inicial de NMP. Adicionou-se o substrato a 100 mL de amostra, que foi incubada por 24 horas em temperatura de $35 \pm 0,5$ °C. Os resultados foram expressos em NMP/100 mL.

4.8.2 Cistos e oocistos de protozoários e ovos de helmintos

A presença de cistos e oocistos de protozoários e ovos de helmintos foi determinada no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo. Foi utilizada uma Câmara de Sedgwick-Rafter (S-R), com dimensões de 20 mm de largura, 50 mm de comprimento e 1 mm de profundidade e capacidade para 1 mL de amostra. Os microrganismos foram observados em microscópio óptico com oculares de 10 vezes e objetivas com aumento de 4 e 10 vezes.

Adotou-se a metodologia determinada pela CETESB - norma L5.550 (1989), (CORAUCCI FILHO et al, 2002), denominada Técnica de Sedimentação. A técnica de sedimentação espontânea ou Método de Hoffman, Pons e Janer, que permite encontrar ovos e larvas de helmintos e cistos de protozoários (NEVES, 2004; KANEGAE, 2005), foi acelerada neste trabalho pela centrifugação das amostras.

As amostras foram originalmente coletadas em frascos plásticos de 1 L e sedimentadas sob refrigeração por pelo menos 3 horas. Em seguida, descartou-se o sobrenadante e 100 mL de sedimentado foram centrifugados em dois frascos de 50 mL, por 5 minutos a 1500 rpm, visando a separação dos organismos. A fração sedimentada foi coletada por meio de pipetas de Pasteur, disposta na Câmara de Sedgwick e corada com lugol. Todo o campo da câmara foi percorrido para leitura em aumentos de 40 e de 100 vezes, este último, o aumento máximo possível, dada a impossibilidade de troca das lentes do microscópio devida à altura da câmara de contagem de 1 mm.

Os organismos presentes foram identificados com a consulta à literatura especializada. Os resultados foram expressos como número de ovos e/ou larvas de helmintos e cistos de protozoários por 1000 mL (CETESB L5.550, 1989). Determinou-se a presença de oocistos de *Cryptosporidium* pela técnica de coloração de safranina-azul de metileno, percorrendo-se a lâmina por inteiro para observação (KANEGAE, 2005).

4.9 Características físico-químicas

Dada a grande influência dos parâmetros físico-químicos do esgoto sobre a eficiência da desinfecção, foram determinadas as características do efluente a ser tratado, além do efeito da ozonização sobre as mesmas. Os parâmetros escolhidos foram: DQO total e dissolvida, turbidez, cor verdadeira e cor aparente, pH, alcalinidade e a série de sólidos em suspensão.

4.9.1 Demanda química de oxigênio

A demanda química de oxigênio é usada como uma medida da quantidade de oxigênio equivalente ao conteúdo de matéria orgânica e inorgânica de uma amostra que é suscetível à oxidação por um oxidante químico forte (EATON et al., 2000). Este parâmetro foi escolhido, pois se desejou determinar a capacidade do ozônio em oxidar a matéria orgânica presente no efluente a ser desinfetado, nas doses necessárias à desinfecção. Mais importante que isso, procurou-se estabelecer qual foi a interferência da DQO na eficiência de desinfecção, já que se sabe que a matéria orgânica exerce demanda pelo oxidante, competindo com os microrganismos pela reação com o ozônio.

Foi empregado o método colorimétrico de refluxo fechado, descrito na sessão 5220 D do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (EATON, et al., 2000). As amostras brutas e filtradas em microfiltro de fibra de vidro GF 52-C Schleicher & Schuell, que reteve 99% das partículas de tamanho maior que 1,2 μm , foram digeridas com 1,5 mL de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e 3,5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), em temperatura de 150 $^{\circ}\text{C}$, durante 2 horas. Sua absorbância foi medida em espectrofotômetro DR4000U, em 600 nm de comprimento de onda.

4.9.2 Turbidez

Turbidez é a medida do espalhamento e absorção da luz causados por material suspenso e coloidal, como argila, silte, material orgânico e inorgânico finamente dividido, plâncton e outros organismos microscópicos. É difícil estabelecer correlação entre a turbidez e o número ou o tamanho das partículas, porque o tamanho, a forma e o índice de refração das partículas afetam as propriedades de espalhamento de luz da suspensão (EATON et al., 2000).

A turbidez foi medida devido a sua conhecida interferência sobre processos de desinfecção, à medida que contribui para a oclusão de organismos patogênicos. Estes acabam sendo liberados em etapas posteriores, conforme ocorra solubilização do material em suspensão ou o esgoto passe por barreiras mecânicas que fragmentem esses sólidos. A turbidez foi medida em Unidades Nefelométricas (NTU), contra um padrão polimérico de formazina (EATON et al, 2000 - sessão 2130B), utilizando um turbidímetro HACH 2100N.

4.9.3 Cor verdadeira e cor aparente

Entre as propriedades do ozônio está a sua capacidade de oxidar compostos que conferem cor ao efluente. Escolheu-se monitorar esse parâmetro, visto que estes compostos ocasionam demanda de oxidante, levando ao seu consumo. A cor em efluentes é normalmente ocasionada por íons metálicos naturais - como ferro e manganês – por presença de húmus, plâncton e algas e contribuições de efluentes de origem industrial. Cor aparente e verdadeira são medidas, respectivamente, antes e após a filtração das amostras para remoção da turbidez. A cor aparente é aquela que abrange a cor conferida tanto pelas substâncias em solução como por material

suspensão, enquanto a cor verdadeira é atribuída apenas às substâncias dissolvidas. Cor aparente e verdadeira foram determinadas contra padrões platina-cobalto, em espectrômetros DR4000U e em comprimento de onda de 550 nm.

4.9.4 pH e alcalinidade

O pH, parâmetro fundamental na caracterização de efluentes, representa a intensidade do caráter ácido ou básico de uma solução. A alcalinidade, por sua vez, expressa a capacidade da solução em neutralizar ácidos, ou seja, é a soma das bases tituláveis. Segundo Eaton et al. (2000), a alcalinidade em excesso é um parâmetro de grande importância para determinar se um efluente é apropriado para atividades de reúso agrícola. Além disso, sabe-se que o ozônio diminui o valor da alcalinidade do efluente e que essa alcalinidade atua favorecendo as reações do substrato com o ozônio molecular, o qual, segundo diversos autores é responsável pela desinfecção.

O pH foi medido com o uso de um peagâmetro Thermo Orion, modelo 410, e a alcalinidade pela titulação com ácido sulfúrico 0,07 N até pH 5,75 (alcalinidade parcial) e 4,50 (alcalinidade total). A alcalinidade foi expressa em mg CaCO₃ L⁻¹, de acordo com as equações 4.6 e 4.7.

$$Alcalinidade\ Total = V_T * N_{H_2SO_4} * \frac{50.000}{V_{am}} \quad (Equação\ 4.6)$$

$$Alcalinidade\ Parcial = V_P * N_{H_2SO_4} * \frac{50.000}{V_{am}} \quad (Equação\ 4.7)$$

Sendo, V_T e V_P os volumes total e parcial de ácido titulado

$N_{H_2SO_4}$ a normalidade do ácido sulfúrico

V_{am} o volume da amostra

4.9.5 Sólidos em suspensão

Os sólidos em suspensão totais se referem à porção de sólidos que é retida em um filtro com tamanho nominal dos poros menor ou igual a 2,0 μm . Esses sólidos se caracterizam e dividem quanto à sua volatilidade em fixos e voláteis. Sólidos fixos são aqueles remanescentes do processo de ignição em temperatura e tempo especificados, e a perda de massa durante a ignição é denominada sólidos voláteis. Essa divisão é um indicativo, mas não distingue precisamente a matéria inorgânica da matéria orgânica, pois não apenas a matéria orgânica sofre a perda de massa por ignição, como também ocorre decomposição ou volatilização de alguns sais minerais (EATON et al., 2000).

Os sólidos em suspensão totais, fixos e voláteis foram medidos de acordo com Eaton et al. (2000), sessões 2540 D e 2540 E. As amostras sofreram secagem durante 1 hora, em temperaturas entre 103 e 105 $^{\circ}\text{C}$, para determinação dos sólidos em suspensão totais. Os sólidos em suspensão fixos e voláteis foram determinados após a ignição por uma hora a 550 $^{\circ}\text{C}$. Os volumes de amostra filtrados foram de 50 mL para efluentes da lagoa anaeróbia e de 100 mL para os filtros de areia.

4.10 Análise estatística dos resultados

Os resultados das análises físicas, químicas e microbiológicas foram submetidos a tratamento estatístico fazendo-se uso do programa estatístico Bioestat (AYRES et al., 2003).

Considerando-se doses médias de ozônio transferidas a cada tipo de efluente (da lagoa ou dos filtros) e o tempo de contato empregado, procedeu-se análise de variância ANOVA: dois critérios, para (1) determinação da variância da resposta das

características microbiológicas e físico-químicas em relação às doses aplicadas e ao tempo de contato; e (2) determinação da variância do desempenho de desinfecção em relação às diversas amostras coletadas, ou seja, a influência da variação de qualidade dos efluentes coletados sobre a capacidade de desinfecção com ozônio.

O programa Bioestat (AYRES et. al., 2003) também foi utilizado para efetuar regressão das curvas de inativação de coliformes. Essa regressão permitiu determinar a demanda de ozônio e a resposta dos microrganismos às doses de ozônio aplicadas, após a satisfação da demanda. Também permitiu encontrar correlação entre as características dos efluentes tratados e a cinética de inativação de coliformes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo hidrodinâmico

A correlação entre a concentração do traçador, NaCl, e a condutividade, na faixa de concentração dos dados experimentais, está expressa na Figura 5.1. A curva de correlação (Equação 5.1) e o índice de correlação, R^2 , de 0,9997 foram encontrados pelo método dos mínimos quadrados.

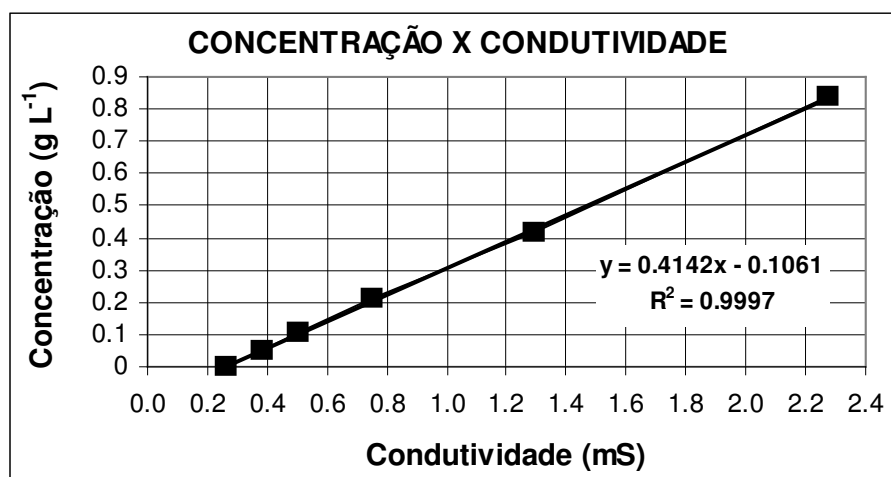


Figura 5.1 Correlação entre concentrações e condutividades experimentais.

$$C(g/L) = 0,4142 * Condutividade(mS) - 0,1061$$

Equação 5.1

Sendo, C a concentração de traçador, em $g L^{-1}$

Nas Figuras 5.2 a 5.5 podem ser observadas as distribuições normalizadas dos tempos de residência $E(t)$ e a concentração cumulativa de traçador que deixa o reator, $F(t)$, para as vazões de gás $Q_G = 5 L min^{-1}$ e $Q_G = 1 L min^{-1}$, combinadas às vazões de líquido $Q_L = 3,8 L min^{-1}$ e $Q_L = 7,8 L min^{-1}$.

Ainda, na Figura 5.5 está exemplificada, a partir da representação gráfica de $E(t)$, a determinação do tempo em que houve o pico de concentração na saída do reator, que compõe o parâmetro t_p/θ_H . Além disso, a partir das curvas $F(t)$, foi possível extrair o Índice de Dispersão de Morril, IDM, expresso pela razão entre o tempo em que 90 % e 10 % do traçador deixam o reator, ou seja, os valores de t para $F(t) = 0,9$ e $F(t) = 0,1$. As características do reator para as vazões de líquido e de gás avaliadas estão sumarizadas na Tabela 5.1.

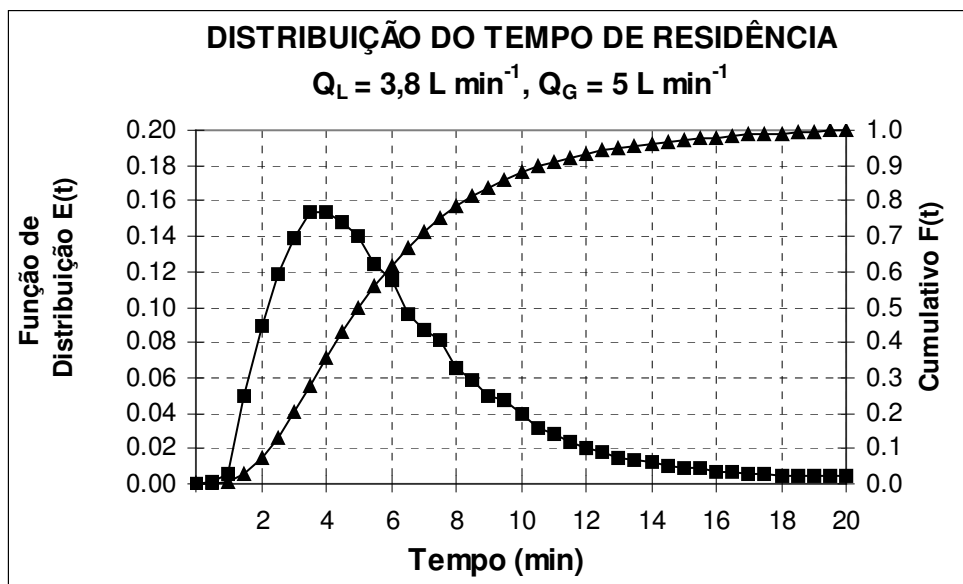


Figura 5.2 Distribuição normalizada do tempo de residência e concentração cumulativa de traçador que deixa o reator para as vazões $Q_L = 3,8 L min^{-1}$ e $Q_G = 5 L min^{-1}$.

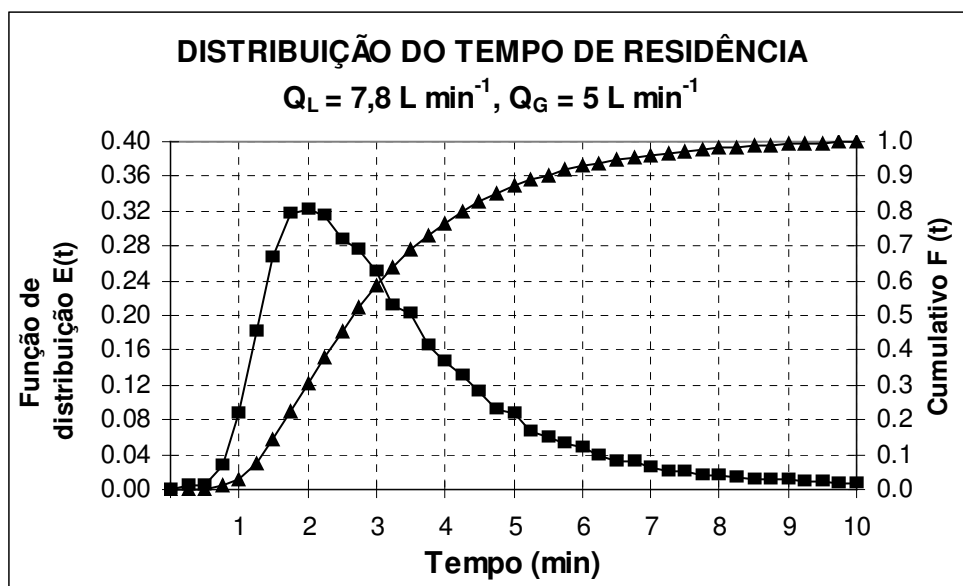


Figura 5.3 Distribuição normalizada do tempo de residência do traçador e concentração cumulativa que deixa o reator para as vazões $Q_L = 7,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G = 5 \text{ L min}^{-1}$.

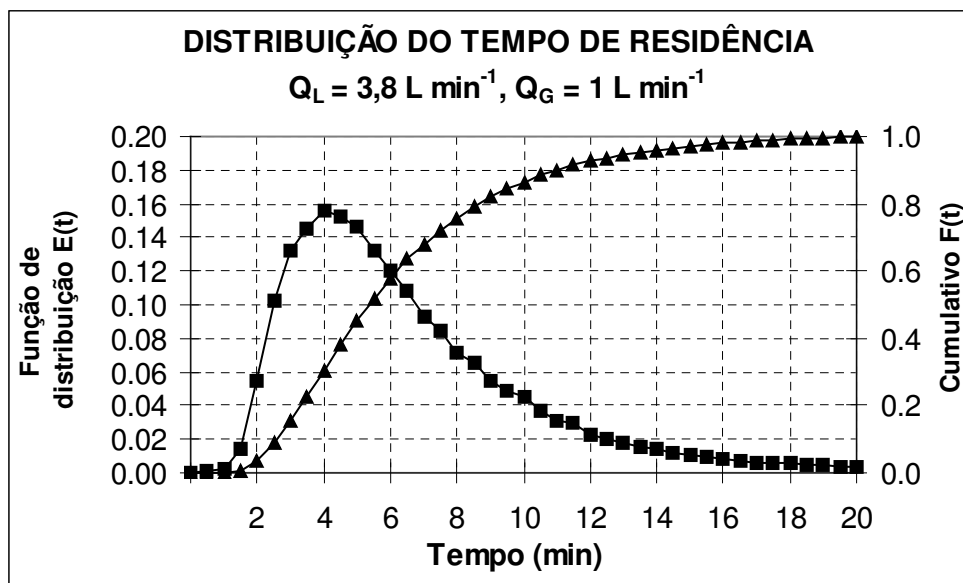


Figura 5.4 Distribuição normalizada do tempo de residência e da concentração cumulativa de traçador que deixa o reator para vazões $Q_L = 3,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G = 1 \text{ L min}^{-1}$.

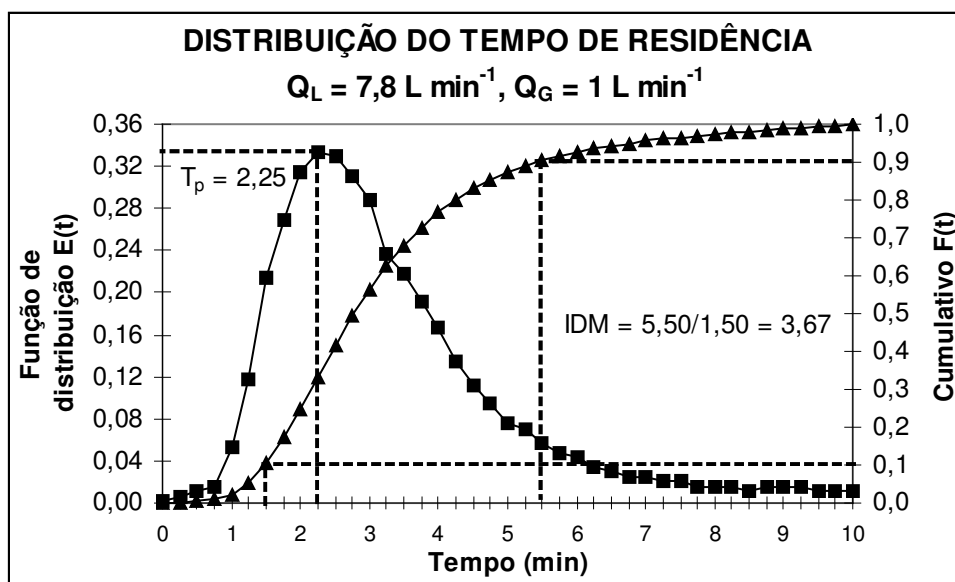


Figura 5.5 Distribuição normalizada do tempo de residência e da concentração cumulativa de traçador que deixa o reator para vazões $Q_L = 7,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G = 1 \text{ L min}^{-1}$.

Tabela 5.1 Sumário das características de escoamento do reator

Vazão de Líquido, Q_L	L min^{-1}	3,8		7,8	
Vazão de Gás, Q_G	L min^{-1}	5	1	5	1
Volume útil do reator V_{Li}	L	24,35	24,35	24,35	24,35
Volume ocupado pelo gás, V_G	L	3,28	3,10	2,16	1,36
Volume de líquido, $V_L = V_{Li} - V_G$	L	21,07	21,25	22,19	22,99
θ_H - tempo detenção teórico, V_L / Q_L	min	5,5	5,6	2,8	3,0
t_p - tempo de pico (obtido grafica/te)	min	3,75	4,00	2,00	2,25
t_m - tempo médio (Equação 3.17b)	min	6,11	6,44	3,20	3,30
σ^2	min^2	12,33	12,11	2,91	2,93
IDM T_{90}/T_{10}	-	4,67	4,23	4,14	3,67
d - número de dispersão	-	0,20	0,19	0,18	0,17
D - coeficiente de dispersão	-	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$4,84 \cdot 10^{-3}$	$9,23 \cdot 10^{-3}$	$8,64 \cdot 10^{-3}$
t_p / θ_H	-	0,68	0,72	0,70	0,76
t_m / θ_H	-	1,10	1,15	1,13	1,12

Para todos os ensaios o IDM esteve em torno de 4, mais próximo de 1 que de 22, indicando tendência ao fluxo pistonado no reator (MORRILL, 1932; USEPA, 1986). À vazão de $7,8 \text{ L min}^{-1}$, o IDM foi mais baixo que para vazão de $3,8 \text{ L min}^{-1}$. Assim, sob a vazão mais baixa ocorreu maior dispersão axial, o que pode ter ocorrido devido ao maior tempo de permanência e, conseqüentemente, ao maior tempo de exposição da corrente líquida ao efeito de mistura provocado pelo borbulhamento de gás. Como esperado, o IDM assumiu valores maiores com o aumento da vazão de gás, agente de turbulência.

Da mesma maneira, o número de dispersão “d” foi ligeiramente maior para a vazão líquida de $3,8 \text{ L min}^{-1}$ que para a vazão de $7,8 \text{ L min}^{-1}$ e mais alto para as vazões de gás de 5 L min^{-1} que de 1 L min^{-1} . Os valores de “d” encontrados indicam que houve dispersão axial moderada, como estabelecido na Tabela 3.9.

A razão t_p / θ_H , proposta por Rebhun & Argaman (1965) apud Nour et al. (2000), assumiu valor mais próximo de um no ensaio em que $Q_L = 7,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G = 1 \text{ L min}^{-1}$, confirmando que nessa situação o fluxo está mais próximo do pistão. A razão t_m / θ_H , por sua vez, foi consistentemente maior que a unidade, o que, segundo os autores acima, indica que o reator não contou com presença de zonas mortas.

Na Tabela 5.1 pode-se ainda observar que o volume ocupado pelo gás no reator foi maior nas condições de vazão de líquido de $3,8 \text{ L min}^{-1}$ que para a vazão de $7,8 \text{ L min}^{-1}$. É importante contabilizar o volume ocupado pelo gás, pois ele provoca diminuição no tempo de detenção hidráulica, θ_H , pela redução de volume disponível para a massa líquida no interior do reator. Caso este volume não seja descontado, os valores calculados para os parâmetros t_p / θ_H e t_m / θ_H , ficarão subestimados. Além disso, o volume ocupado pelo gás é um fator que interfere no volume do reator a ser construído. Nas condições operacionais adotadas no presente experimento, o gás ocupou entre 5,6% e 13,5% do volume útil do reator.

Nas Figuras 5.6 a 5.8 pode-se observar, a partir da representação gráfica da Equação 3.13, a relação entre o comportamento hidrodinâmico do reator em estudo, nas diversas condições adotadas, e séries de “n” reatores de mistura completa dispostos em série. De acordo com as Figuras 5.6 e 5.8, para a vazão de líquido $Q_L = 3,8 \text{ L min}^{-1}$, e as vazões de gás tanto de 1 L min^{-1} como de 5 L min^{-1} o reator opera de forma similar a 3 a 4 reatores de mistura completa em série.

Para a vazão $Q_L = 7,8 \text{ L min}^{-1}$, confirmando a análise anterior, o sistema opera mais próximo ao fluxo pistão, quando comparado à vazão $Q_L = 3,8 \text{ L min}^{-1}$, sendo semelhante a 4 reatores de mistura completa em série quando a vazão de gás foi de 5 L min^{-1} e a 5 reatores em série quando a vazão de gás foi de 1 L min^{-1} .

As Figuras 5.6 a 5.9 permitem ainda concluir que três tempos de detenção hidráulica são suficientes para que o efeito da perturbação em pulso já não seja mais sentido na saída do reator, ou seja, após alteração nas condições de operação, as amostras podem ser coletadas decorridos três tempos de detenção.

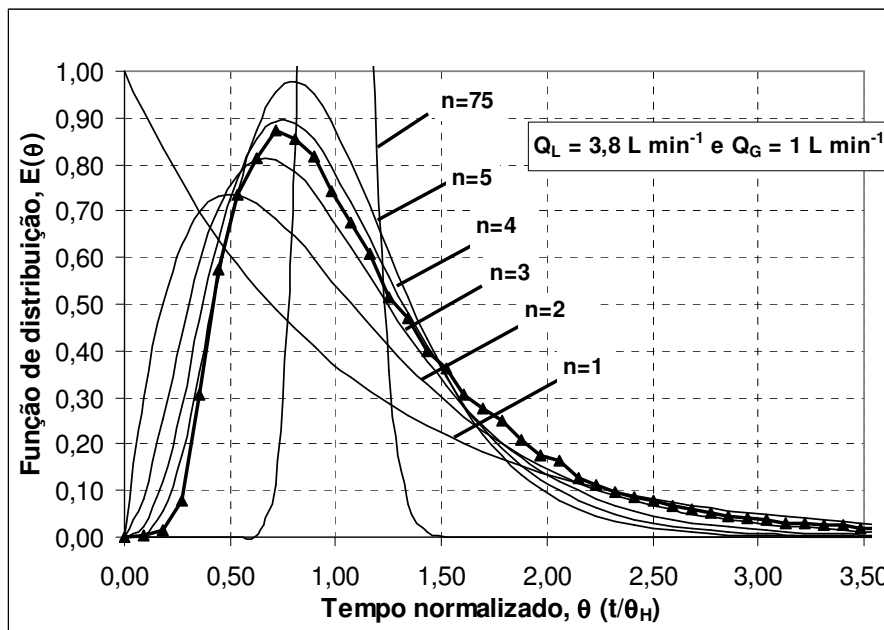


Figura 5.6 Comparação do comportamento hidrodinâmico do reator em estudo a “n” reatores mistura completa em série, para $Q_L = 3,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G = 1 \text{ L min}^{-1}$

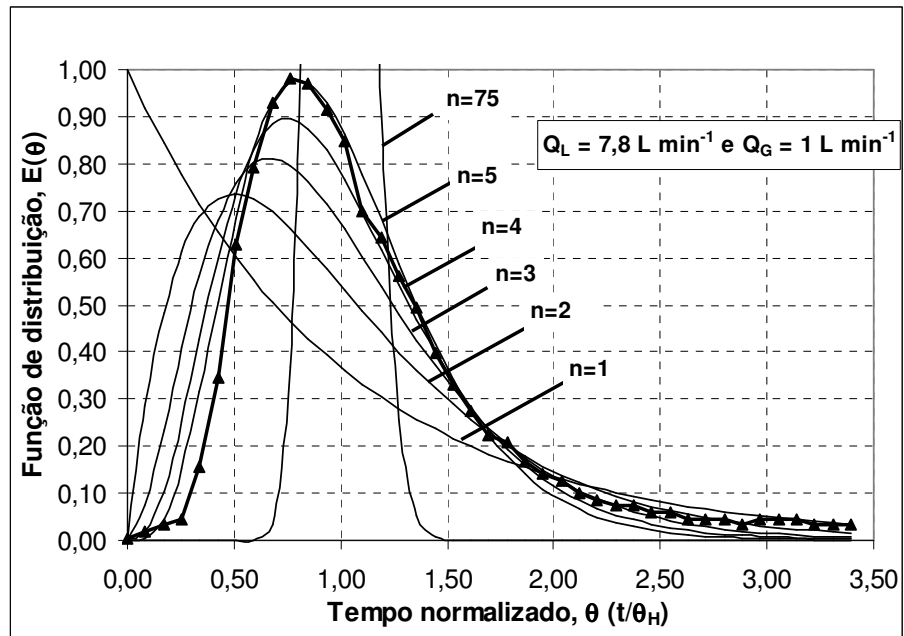


Figura 5.7 Comparação do comportamento hidrodinâmico do reator em estudo a “n” reatores mistura completa em série, para $Q_L = 7,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G = 1 \text{ L min}^{-1}$

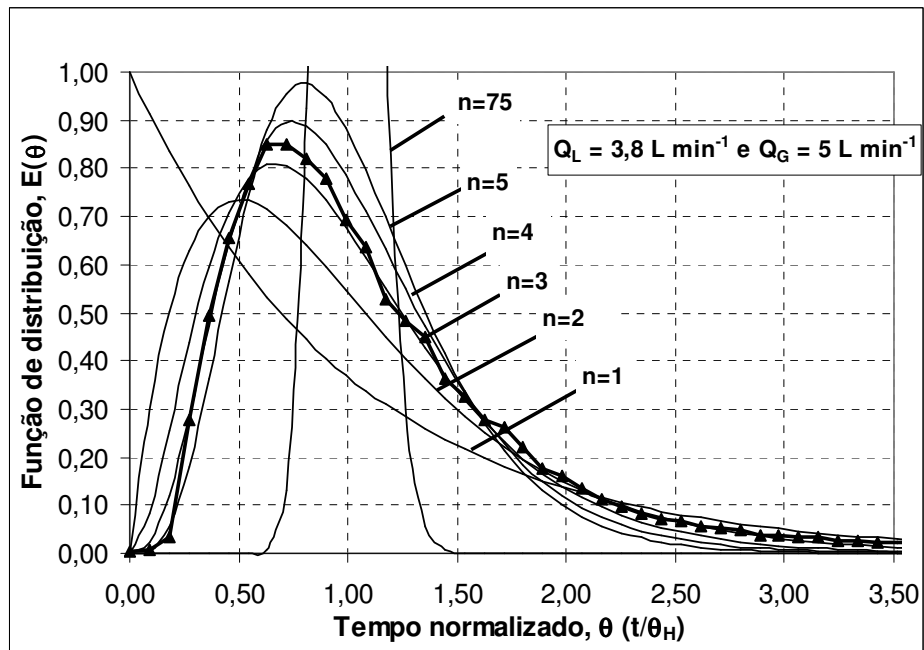


Figura 5.8 Comparação do comportamento hidrodinâmico do reator em estudo a “n” reatores mistura completa em série, para $Q_L = 3,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G = 5 \text{ L min}^{-1}$

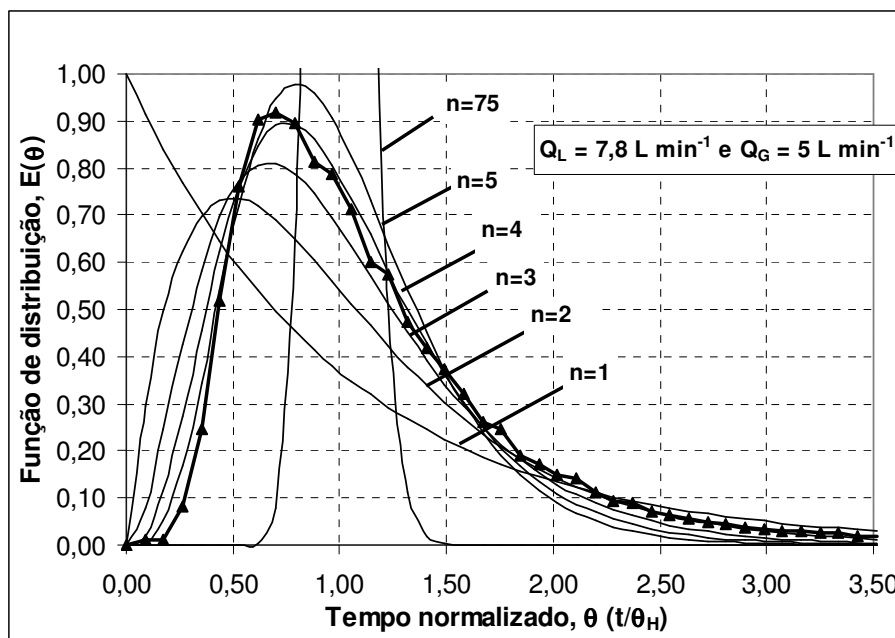


Figura 5.9 Comparação do comportamento hidrodinâmico do reator em estudo a “n” reatores mistura completa em série, para $Q_L = 7,8 \text{ L min}^{-1}$ e $Q_G = 5 \text{ L min}^{-1}$

5.2 Capacidade de produção do gerador de ozônio

Na figura 5.10 está representada a concentração do ozônio na corrente gasosa que deixou o gerador em vazões de 1 e 5 L min^{-1} , nas posições da chave seletora de 1 a 5, que correspondem, respectivamente, à menor e à maior capacidade de produção. A medição preliminar da capacidade de produção de ozônio pelo gerador revelou não haver diferença significativa da massa produzida em vazões de 1 e 5 L min^{-1} . Assim, optou-se por utilizar a menor vazão de gás que proporcionou menor desvio do reator das condições de fluxo pistão. Além disso, menores vazões também permitiram alimentar um gás com maior concentração de ozônio, o que, de acordo com a teoria da transferência de massa, favorece a absorção de um soluto em fase gasosa pela fase líquida (Equação 3.11).

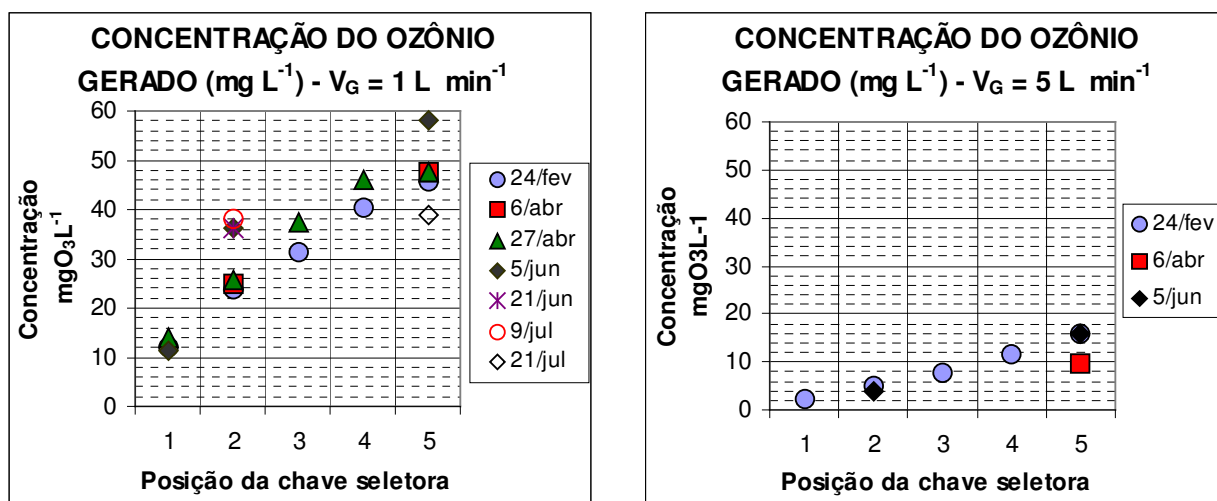


Figura 5.10 Concentração de ozônio produzida pelo gerador em vazões de 1 e 5 L min^{-1}

De acordo com USEPA (1999), em maior temperatura ambiente, a produção de ozônio tende a ser diminuída devido à aceleração de sua decomposição. Na faixa de temperatura em que os experimentos ocorreram, entre 24 e 30 $^{\circ}\text{C}$, não foi possível, entretanto, observar variação significativa da capacidade de produção de ozônio pelo equipamento, com a variação de temperatura.

5.3 Transferência de ozônio à fase líquida

Neste trabalho, para as doses aplicadas entre 3 e 33 mg L^{-1} , foram alcançadas eficiências de transferência de ozônio à fase líquida bastante elevadas, em geral, acima de 97 %. Segundo Wojtenko (2001), em geral, em sistemas de ozonização bem projetados consegue-se a transferência de 90 a 95 % do ozônio gerado.

Xu et al. (2002) desinfetaram efluentes secundários e terciários nos Estados Unidos e na Europa, utilizando reatores tubulares com difusores porosos, em sistema

semelhante ao construído neste trabalho. Os autores obtiveram eficiência de transferência apenas entre 30 e 55 %, para doses aplicadas entre 1 a 50 mg L⁻¹.

A maior eficiência de transferência de massa obtida na presente pesquisa pode ter sido devida tanto aos parâmetros operacionais empregados durante os experimentos, como a eventuais diferenças na temperatura, dado que Xu et al. (2002) trabalharam com efluentes em países temperados. Apesar de maiores temperaturas tornarem o ozônio menos solúvel e mais instável em água, este efeito é amplamente compensado pelo aumento da reatividade do gás com o substrato orgânico, o que favorece a sua absorção (GONÇALVES, 2003; RENNECKER et al., 1998 e WICKRAMANAYAKE et al., 1984). A pesquisa presente foi realizada em temperaturas ambiente entre 24 e 30 °C.

Contrariando as expectativas, o efluente da lagoa, que apresentou maiores concentrações de matéria orgânica, teve menor absorção de ozônio que o efluente do filtro de areia, quando consideradas doses médias de ozônio semelhantes aplicadas, de 8,3 e 16,2 mgL⁻¹ para a lagoa e de 9 e 15,1 mg L⁻¹ para o filtro (Figuras 5.11 e 5.12). Isto pode ter ocorrido devido à deposição de matéria orgânica sobre o elemento difusor de bolhas, provocando uma pior dispersão das bolhas através do elemento poroso e uma distribuição deficiente das bolhas ao longo da coluna líquida.

Para os ensaios com efluente do filtro de areia, a análise de variância (ANOVA: dois critérios) mostrou que não houve variação estatística significativa da eficiência de transferência de massa com o aumento da dose de ozônio. Apenas para o efluente F2 foi percebida uma pequena variação na eficiência de absorção para doses transferidas entre 2 e 20 mg L⁻¹, mesmo assim tendo sido sempre superior a 98,5 %. Também não foi observada diferença estatisticamente significativa entre os ensaios, nas doses médias de ozônio entre 3 e 15,1 mg L⁻¹.

O aumento da dose de ozônio também não surtiu variação estatisticamente significativa na eficiência de absorção de gás pelo efluente da lagoa, em doses entre

aproximadamente 8 e 32 mg L⁻¹. Para este efluente, entretanto, observou-se queda no desempenho de absorção de ozônio entre ensaios com efluentes L1, L3 e L4, que se deram em ordem cronológica (Figura 5.11).

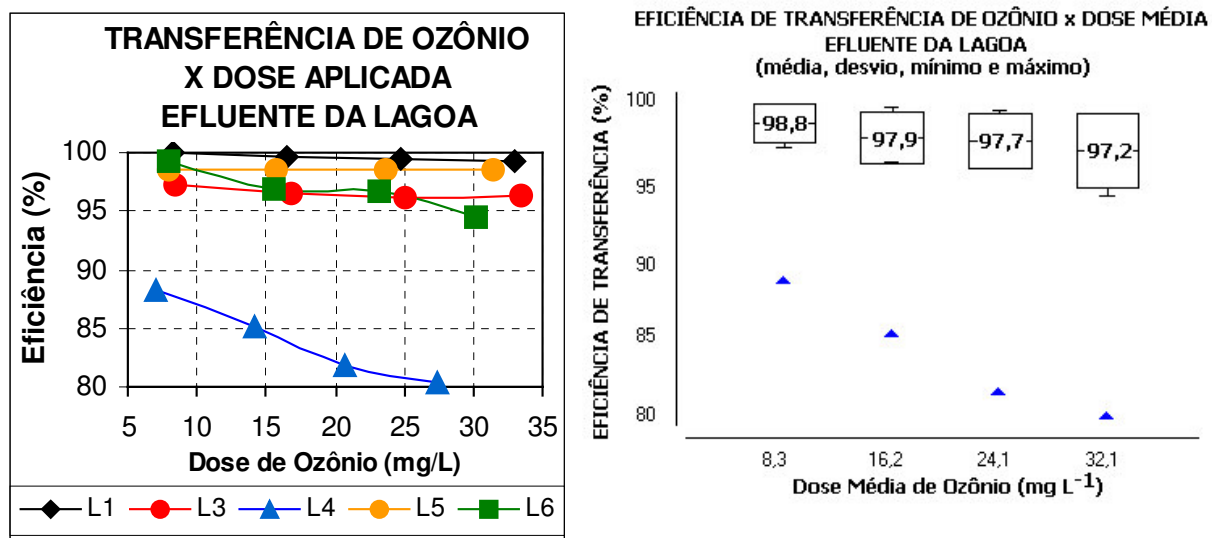


Figura 5.11 Eficiência de transferência de ozônio em função da dose: efluente da lagoa.

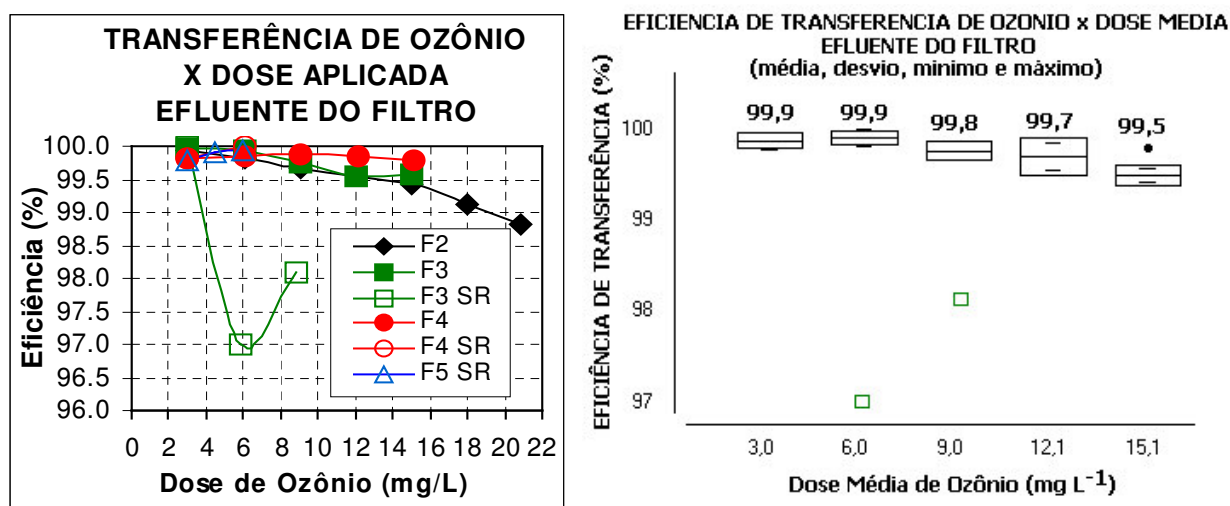


Figura 5.12 Eficiência de transferência de ozônio em função da dose: efluente do filtro.

Para detectar as possíveis razões dessa queda de desempenho de absorção de ozônio, foi realizada inspeção no reator após a corrida L4, em 20 de abril de 2004.

Na ocasião constatou-se entupimento de parte da superfície do elemento poroso e uma fissura que estava permitindo passagem de bolhas de tamanho muito maior que o normal. Após a troca do elemento poroso, a eficiência de transferência voltou a ser maior que 97 %. Estes achados permitem concluir que efluentes com alta carga de material em suspensão requerem manutenção sistemática do dispositivo difusor de gás.

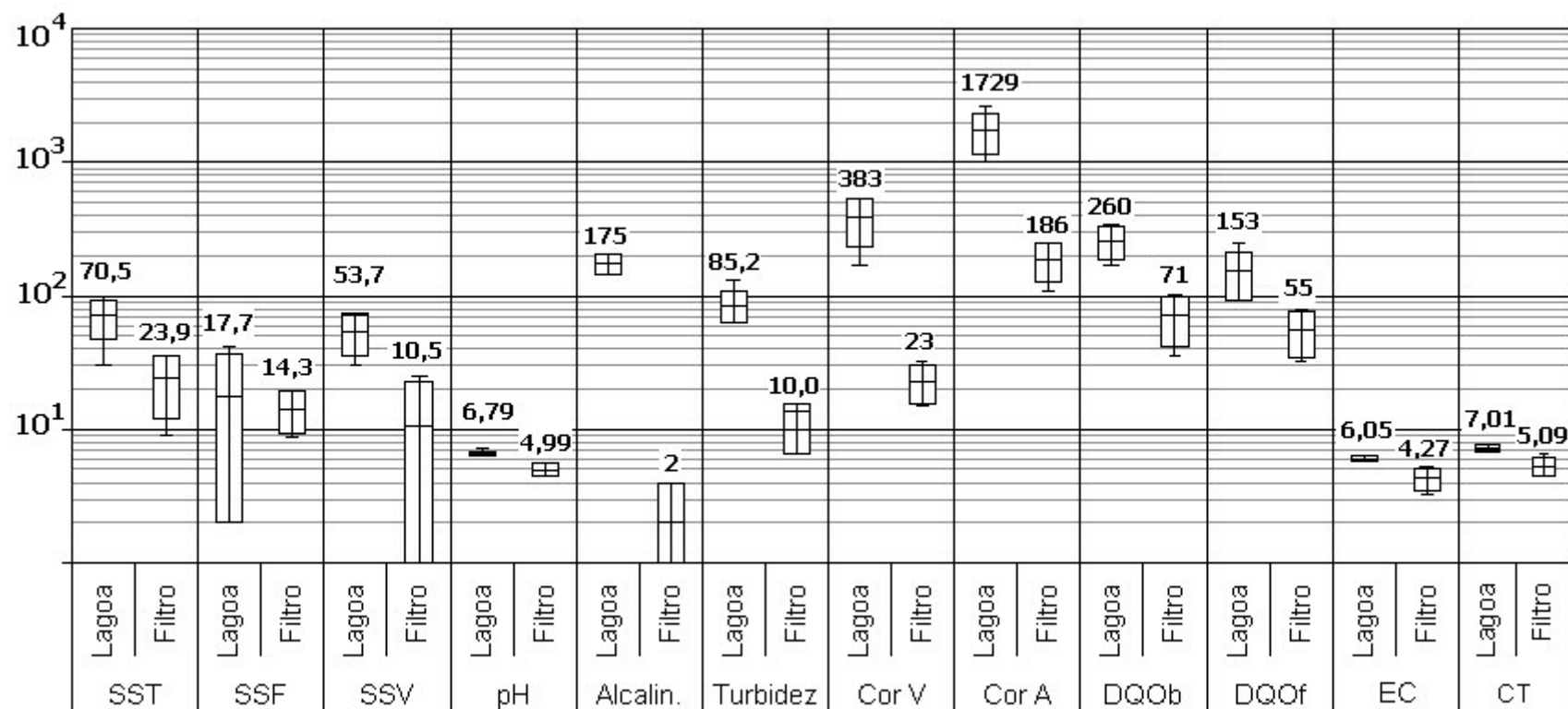
5.4 Caracterização dos efluentes antes da desinfecção

As características físico-químicas e microbiológicas dos efluentes provenientes da lagoa anaeróbia e dos filtros de areia, previamente à desinfecção, estão apresentadas na Tabela 5.2 e na Figura 5.13. Médias e desvio padrão, valores mínimos e máximos são compostos dos valores medidos para 6 efluentes da lagoa e 4 efluentes do filtro, coletados entre 30 de março e 9 de julho de 2004.

Tabela 5.2 Características dos efluentes: média (mínima-máxima) [desvio padrão]

Parâmetro	Efluente da Lagoa	Efluente do Filtro
SST (mg L ⁻¹)	70,5 (30,0-99,2) [23,2]	23,9 (9,0-33,5) [11,8]
SSF (mg L ⁻¹)	17,7 (2,0-41,6) [19,1]	14,3 (8,6-19,6) [5,0]
SSV (mg L ⁻¹)	53,7 (41,2-75,0) [18,1]	10,5 (0,1-24,7) [12,1]
pH	6,79 (6,30-7,17) [0,33]	4,99 (4,47-5,49) [0,51]
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	175 (144-203) [28]	2 (0-4) [2]
Turbidez	85,2 (62,3-131,0) [24,3]	10,0 (6,6-15,4) [3,8]
Cor verdadeira (455 nm)	383 (169-532) [153]	23 (15-32) [7]
Cor Aparente (455 nm)	1729 (1024-2600) [590]	186 (109-248) [60]
DQO bruta (mg O ₂ L ⁻¹)	260 (167-345) [74]	71 (35-102) [29]
DQO filtrada (mg O ₂ L ⁻¹)	153 (92-245) [61]	55 (32-80) [21]
C. Totais (Log de NMP/ 100 mL)	7,01 (6,46-7,30) [0,23]	5,09 (4,42-6,23) [0,79]
<i>E. coli</i> (Log de NMP/ 100 mL)	6,05 (5,73-6,42) [0,31]	4,27 (3,23-5,30) [0,85]

Características de Qualidade dos Efluentes da Lagoa e do Filtro de Areia
(média, desvio padrão, mínimo e máximo)



Obs.: Valores das variáveis em escala logarítmica. Os números expressos no gráfico denotam as médias, as caixas denotam desvio padrão e as suíças os valores mínimos e máximos. SST, SSF, SSV, DQOb e DQOf, expressos em mg L^{-1} , alcalinidade em $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, turbidez em NTU e coliformes totais (CT) e *E. coli* (EC) em logaritmo de NMP/ 100 mL

Figura 5.13 Características de qualidade dos efluentes da lagoa e do filtro de areia antes da desinfecção.

5.4.1 Eficiência de Tratamento nos Filtros de Areia

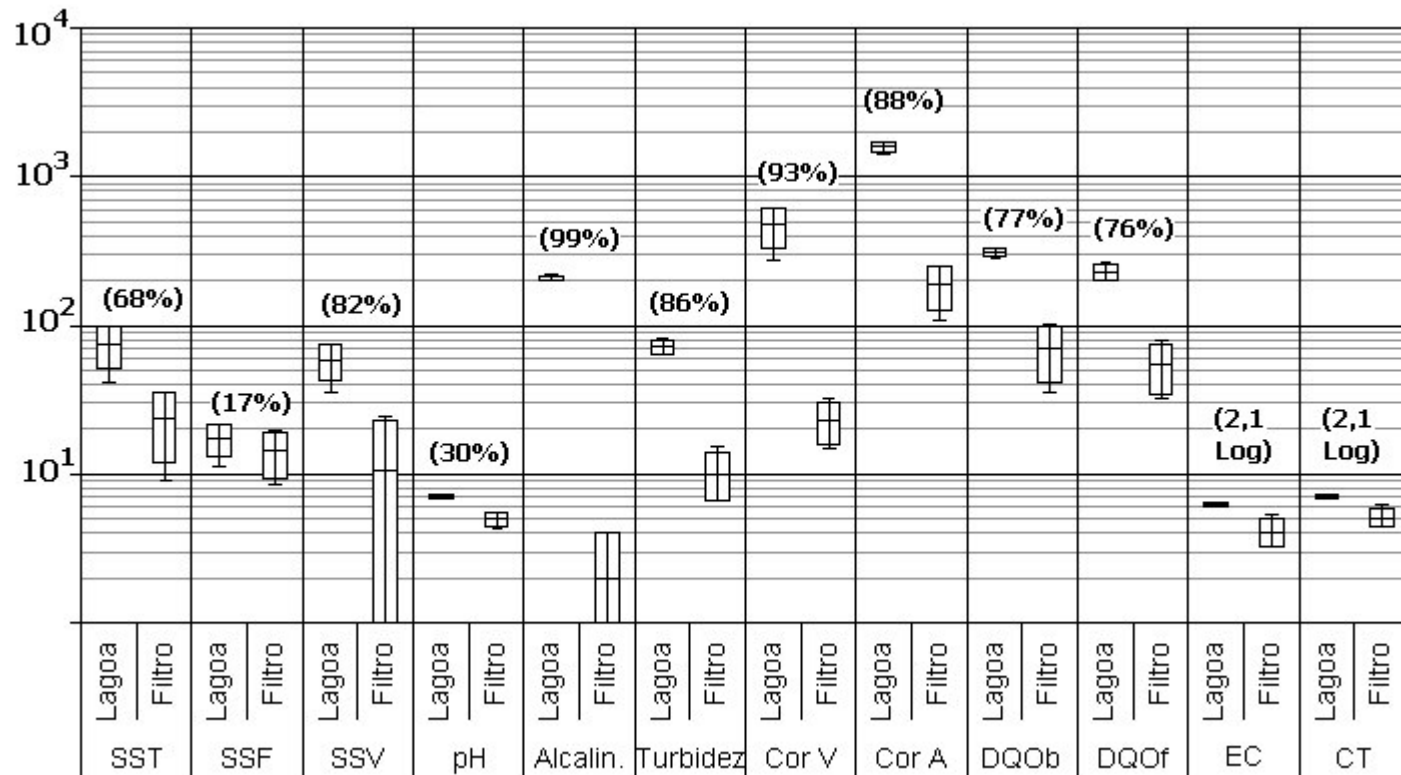
O efluente dos filtros de areia foi previamente tratado na lagoa anaeróbia, porém em datas distintas daquelas que compõe os valores das características de qualidade da lagoa, apresentados na Figura 5.13. Na Figura 5.14 encontram-se as características do efluente antes e após a passagem nos filtros de areia e a eficiência de remoção média alcançada pelos filtros durante o período em que os ensaios ocorreram.

A remoção média de sólidos em suspensão de 68 % teve como principal contribuinte a remoção de sólidos em suspensão voláteis (remoção média de 82 %), o que demonstra a degradação biológica de matéria orgânica promovida aerobiamente no filtro. Da mesma forma, foi observada remoção de 77 % da DQO total durante esta etapa do processo e remoção de 86 % da turbidez. Além disso, praticamente toda a alcalinidade presente no efluente da lagoa foi reduzida nos filtros (99 %), simultaneamente à queda de pH de aproximadamente 7 para em torno de 5.

Cor verdadeira e cor aparente foram os parâmetros que tiveram maiores variações em seus valores, 93 % e 88 %, respectivamente. Isso pode ter ocorrido devido à oxidação do efluente anaeróbio proveniente da lagoa nos filtros de areia, que operam aerobiamente. Neste caso sulfetos metálicos devem ter-se oxidado a sulfatos e ferro e manganês a hidróxidos insolúveis.

Nos filtros de areia coliformes totais e *E. coli* atingiram, ambos, remoção média de 2,1 unidades logarítmicas. Porém, como se pode observar na Figura 5.14, a contagem média de *E. coli* após os filtros foi superior a 10^3 NMP/100 mL, tendo o valor mínimo sido superior a 10^3 NMP/100 mL, que é o limite preconizado pela OMS (1989) para reúso e pela CONAMA 20/86 para descarga em corpos receptores de Classe II. Esses resultados justificam a presença de uma etapa final de desinfecção, complementar ao tratamento do efluente dos filtros de areia.

**Remoção de Características Físicas, Químicas e Microbiológicas
do Efluente da Lagoa Anaeróbia nos Filtros de Areia
(média, desvio padrão, mínimo e máximo)**



Obs.: Valores das variáveis em escala logarítmica. Valores entre parênteses denotam a remoção média $[(X_0 - X) / X_0]$. As caixas denotam desvio padrão e as suíças valores mínimos e máximos. SST, SSF, SSV, DQOb e DQOf, expressos em mg L⁻¹, alcalinidade em mg CaCO₃ L⁻¹, turbidez em NTU e coliformes pelo logaritmo de NMP/ 100 mL.

Figura 5.14 Eficiência de tratamento dos efluentes da lagoa nos filtros de areia.

5.5 Inativação de coliformes em função do tempo de contato

A influência do tempo de contato sobre o desempenho de desinfecção foi determinada pelo acondicionamento imediato das amostras desinfetadas (L2, F3SR, F4SR e F5SR – Tabela 4.1), em recipientes escuros, totalmente preenchidos e hermeticamente fechados. Após tempos de contato controlados, estes recipientes foram abertos e expostos à luminosidade.

Ao efluente da lagoa coletado no dia 06/04/2004 (L2), foram aplicadas doses de 9 e 17 mg L⁻¹. Na Figura 5.15 está apresentada a resposta de *E. coli* e de coliformes totais ao tempo de contato com o desinfetante. Pode-se inferir que os menores tempos de contato utilizados de 2,3 minutos para a dose de 9 mg L⁻¹ e 4,6 minutos para a dose de 17 mg L⁻¹, causaram a mesma resposta que tempos de contato de até 12 minutos.

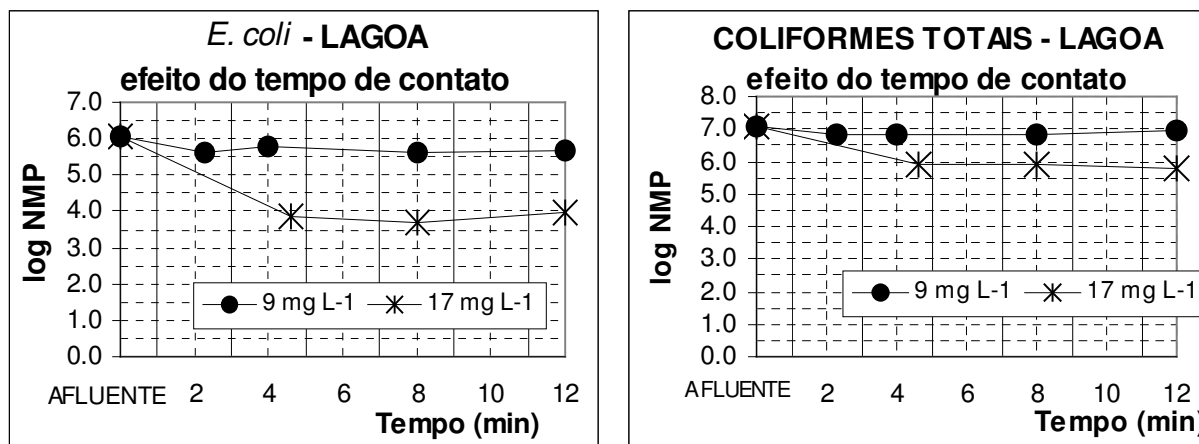


Figura 5.15 Resposta de *E. coli* e coliformes totais ao tempo de contato: efluente da lagoa

Aos efluentes do filtro de areia, coletados entre 22/06/04 e 09/07/04, (F3, F4 e F5) foram aplicadas doses entre 3 e 6 mg L⁻¹ de ozônio. Como se pode observar na Figura 5.16, tempos de contato de aproximadamente 2, 4 e 10 minutos resultaram em inativação de coliformes sem diferença estatística entre si, ou seja, a partir de 2 minutos de tempo de contato não houve mais variação no número de microrganismos.

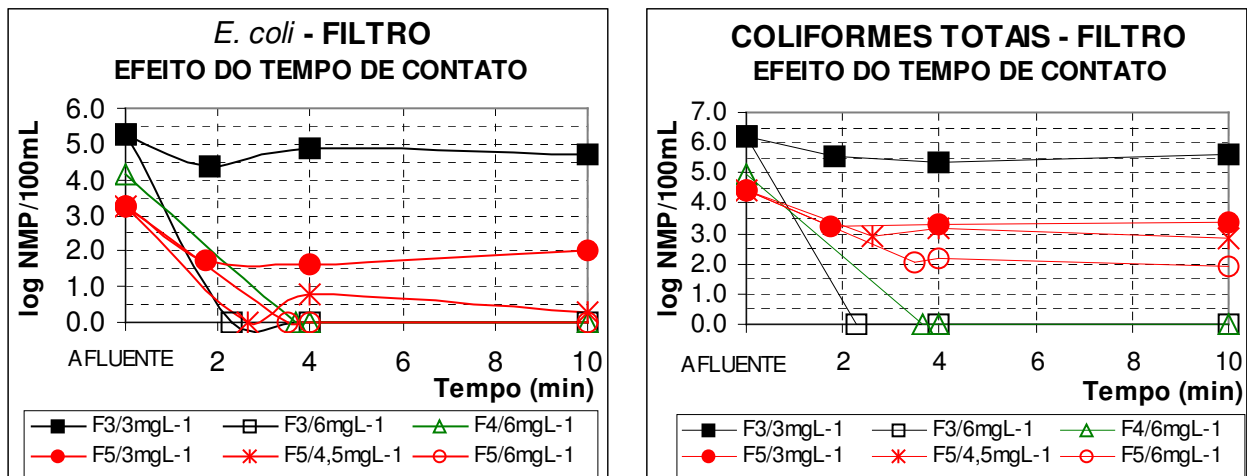


Figura 5.16 Resposta de *E. coli* e coliformes totais ao tempo de contato: efluentes do filtro de areia

Resultados semelhantes foram obtidos, durante a desinfecção de efluentes secundários e terciários por Xu et al (2002) e Savoye et al (2001). Estes autores obtiveram a mesma eficiência de desinfecção de *E. coli* em tempos de contato entre 2 e de 10 minutos. Finch & Smith (1989), também não observaram diferença no emprego de tempos de contato de 1 a 22 minutos. A independência da inativação de *E. coli* em relação ao tempo de contato é considerada por estes pesquisadores como sendo devida à rápida cinética de reação desses microrganismos com o ozônio.

A independência da desinfecção em relação ao tempo de contato, implica que os reatores de desinfecção podem ser projetados com apenas uma câmara de contato e em um tamanho mínimo para que a transferência de massa ocorra de forma eficiente. Nestas condições, a adoção de reatores tubulares, de fluxo pistonado, é fundamental para garantir que toda a massa de efluente tenha contato com o gás desinfetante de forma homogênea e com menor dispêndio de energia, já que, diferentemente dos reatores de mistura completa, os reatores de fluxo pistonado não necessitam de agitação.

5.6 Inativação de coliformes em função da dose e da forma da aplicação de ozônio

5.6.1 Efluente da lagoa

Nas Figuras 5.17 e 5.18 estão apresentadas as curvas de resposta de sobrevivência de *E. Coli* e coliformes totais às variadas doses de ozônio aplicadas em etapas, com recirculação dos efluentes da lagoa anaeróbia. A linha escura sobre o valor de 3,0 unidades logarítmicas de NMP/100 mL, representou o limite estabelecido pela OMS (1989) para reúso agrícola. O ensaio L2, cujos dados fundamentaram a discussão sobre o efeito do tempo de contato (item 5.5), não constou das Figuras 5.17 e 5.18 devido ao ozônio ter sido aplicado sem recirculação.

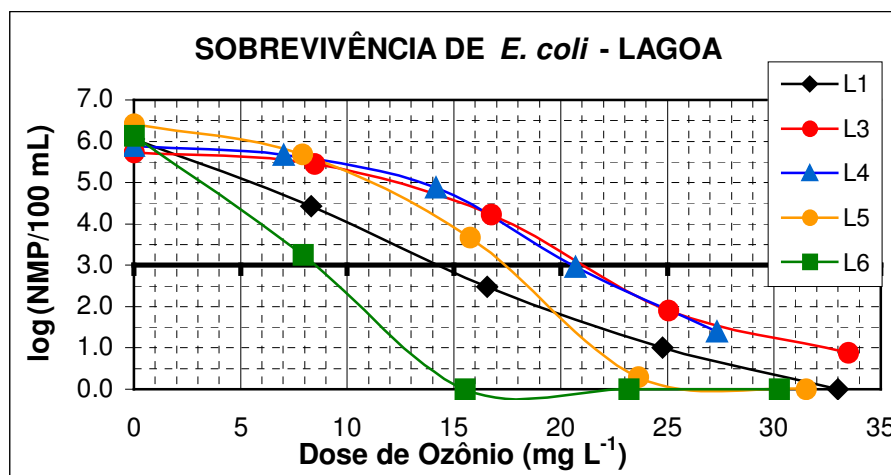


Figura 5.17 Sobrevivência ao ozônio de *E. coli* : efluente da lagoa

A análise de variância (ANOVA: dois critérios) realizada com todos os dados dos ensaios apresentados na Figura 5.17, indicou que não houve redução significativa de *E. coli* entre o controle (efluente sem desinfecção) e a dose média de 8,3 mg L⁻¹. Esta ausência de inativação caracteriza a existência de uma fase “lag”, em que o

ozônio transferido é consumido em reações outras que aquelas com *E. coli*. Pode-se ainda observar que L1 e L6 apresentaram fase lag menos marcada que as demais amostras. Porém, se houvessem sido aplicadas doses menores que $8,3 \text{ mg L}^{-1}$, teria-se observado ocorrência de fase lag também para estes ensaios.

Três entre cinco ensaios atingiram inativação total de *E. coli*, em doses entre 15 e 33 mg L^{-1} . Nos demais ensaios, atingiu-se aproximadamente 10 NMP/100mL de *E. coli* nas maiores doses. As diferenças de comportamento entre os diversos ensaios foram relacionadas à variabilidade das características físico-químicas dos efluentes, o que será discutido em detalhe no item 5.8 - Inativação de coliformes em função da qualidade do efluente.

Para coliformes totais (Figura 5.18), a fase lag apresentou, de forma geral, maior extensão que para *E. coli*. Nas amostras L3, L4 e L5 estendeu-se em até aproximadamente 16 mg L^{-1} , na amostra L1, em até aproximadamente 8 mg L^{-1} e na amostra L6 praticamente não ocorreu. Além disso, nenhuma das amostras atingiu inativação total de coliformes totais. A maior extensão da fase lag e os menores níveis de desinfecção atingidos pelos coliformes totais em relação a *E. coli* revelam a presença dentro do grupo coliforme de espécies mais resistentes que *E. coli* à desinfecção com ozônio.

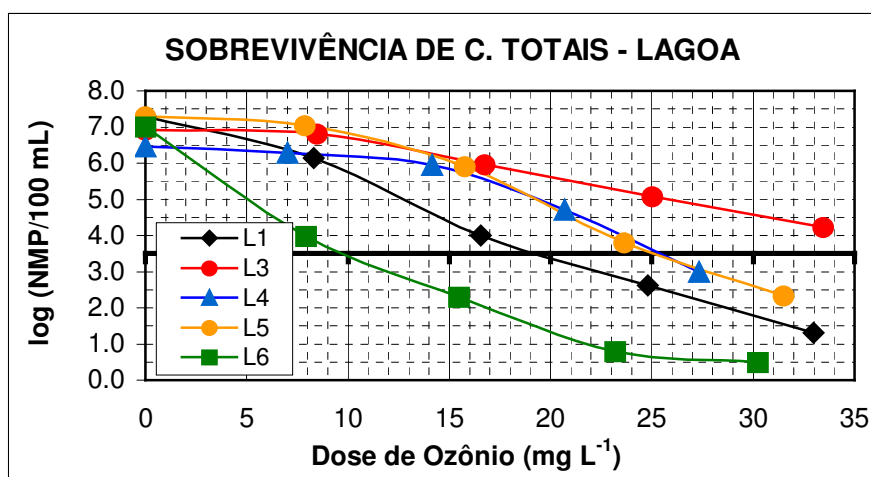


Figura 5.18 Sobrevivência ao ozônio de coliformes totais: efluente da lagoa

Quando analisada a variância entre blocos, ou seja, entre a eficiência de inativação nos diversos ensaios realizados com efluentes da lagoa, ANOVA dois critérios apontou diferença significativa de inativação de *E. coli* entre o ensaio L6 e os demais, com $p \leq 0,01$. Desconsiderando-se a corrida L6, ANOVA considera as amostras L3, L4 e L5 sem diferença estatística significativa entre si e L1 como diferente delas ($p \leq 0,01$).

Para coliformes totais, a análise de variância indicou que não houve diferença significativa de inativação entre doses vizinhas: 8,3 e 16,2 mg L⁻¹, 16,2 e 24,2 mg L⁻¹, 24,2 e 32,1 mg L⁻¹. Isto ocorreu devido à variação de desempenho de desinfecção entre amostras de dias diferentes. As amostras L1 e L6 consumiram, de forma geral, doses entre 8 e 16 mg L⁻¹ menores que as demais amostras, para a obtenção de uma mesma eficiência de desinfecção. Para coliformes totais, a amostra L6 foi considerada estatisticamente diferente das amostras L3, L4 e L5 e a amostra L1 diferiu estatisticamente da amostra L3. Como para *E. coli*, estas variações de desempenho entre ensaios são resultado de variações na qualidade do efluente da lagoa.

Para avaliar a diferença do desempenho de desinfecção de efluentes da lagoa que sofreram aplicação direta de ozônio e a aplicação com recirculação do efluente, foi efetuada ozonização do efluente L6 utilizando-se os dois procedimentos. Parte do efluente L6 recebeu uma dose de 8 mg L⁻¹ e foi recirculado, recebendo uma nova dose de 8 mg L⁻¹, e assim consecutivamente até ter atingido a absorção da dose final de aproximadamente 30 mg L⁻¹. Outra parte do efluente, expressa como L6SR na Figura 5.17, foi desinfetada diretamente com a dose de 16 mg L⁻¹, além da qual não foi possível fazer aplicação direta, devido a ter-se então atingido a capacidade máxima de geração de ozônio por parte do ozonizador.

Além da comparação entre L6 e L6SR, comparou-se o desempenho de desinfecção do ensaio L2SR, que ocorreu apenas sem recirculação, com aquele obtido nos ensaios consecutivos, L3 e L4, que foram desinfetados unicamente com recirculação.

Os resultados (Figura 5.19) permitem concluir que, nas doses aplicadas, não houve diferença de desempenho de desinfecção de *E. coli* nesses efluentes da lagoa com a aplicação direta ou parcelada do desinfetante. O mesmo foi observado quanto à inativação de coliformes totais.

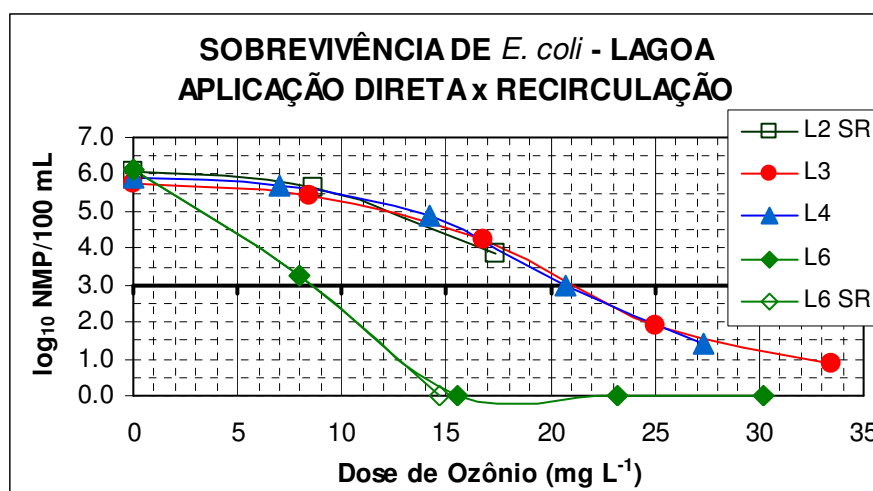


Figura 5.19 Desinfecção de *E. coli*: aplicação direta X recirculação - efluente da lagoa

5.6.2 Efluente do filtro

Nas Figuras 5.20 e 5.21 estão apresentadas as curvas de resposta de sobrevivência de *E. Coli* e coliformes totais às variadas doses de ozônio aplicadas nos efluentes dos filtros de areia. Dois tipos de experimentos foram realizados, aplicação direta da dose de desinfetante ou aplicação de doses consecutivas sobre uma mesma amostra, e coleta de amostras intermediárias entre as etapas de recirculação.

Pode-se observar nas Figuras 5.20 e 5.21 que as amostras que sofreram desinfecção sem recirculação (F3SR, F4SR e F5SR) apresentaram melhor desempenho na desinfecção de *E. coli* e coliformes totais que aquelas desinfetadas com recirculação (F2, F3 e F4). As amostras submetidas à aplicação direta de

desinfetante alcançaram a inativação total de *E. coli* em dose de 6 mg L⁻¹, enquanto as amostras recirculadas obtiveram concentração nula ou inferior a 0,5 log de NMP em doses entre 12 e 15 mg L⁻¹.

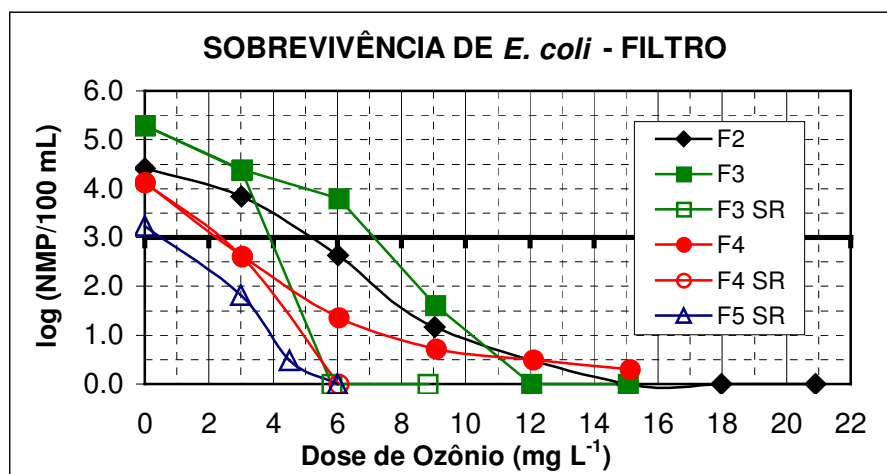


Figura 5.20 Sobrevivência de *E. coli* ao ozônio: efluente do filtro de areia

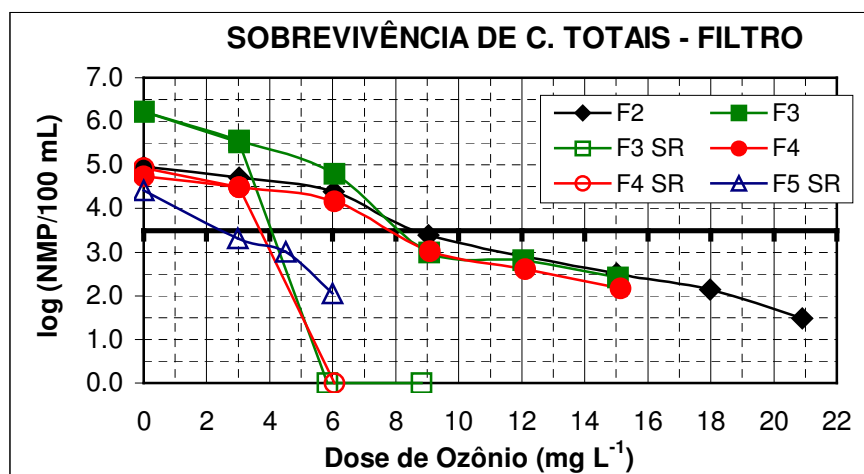


Figura 5.21 Sobrevivência de coliformes totais em função do log da dose: efluente do filtro de areia

Uma possível explicação para o melhor desempenho do sistema operando sem recirculação é que a exposição direta do efluente a uma dose maior de ozônio tenha aumentado a probabilidade do ozônio atingir os microrganismos, enquanto doses menores podem ter permitido que uma maior quantidade de ozônio se decompusesse antes que houvesse oportunidade de colisão entre o desinfetante e os microrganismos.

Para a inativação de coliformes totais, 2 entre 3 amostras desinfetadas sem recirculação também atingiram inativação total em dose de 6 mg L^{-1} . Por outro lado, amostras que sofreram recirculação não atingiram inativação total de coliformes totais, mesmo em doses superiores a 15 mg L^{-1} . Assim, como ocorreu para os efluentes da lagoa, em efluentes do filtro de areia os coliformes totais também apresentaram maior resistência que *E. coli* ao ozônio.

O efluente do filtro também apresentou fase lag na inativação de coliformes totais e *E. coli*. Entretanto, a extensão da fase lag foi muito menor que aquela observada para os efluentes da lagoa anaeróbia. Para o efluente sem recirculação, a análise de variância (ANOVA: dois critérios, teste t de Student) realizada com os dados de inativação de *E. coli* indicou que a extensão da fase lag durou até 3 mg L^{-1} , dose que não apresentou diferença estatística significativa em relação ao efluente não desinfetado. Já para o efluente com recirculação, a fase lag se estendeu até 6 mg L^{-1} . Daí pode-se inferir a forma de aplicação de desinfetante, com ou sem recirculação, exerceu influência sobre a extensão da fase lag, para o efluente do filtro.

5.7 Doses de ozônio necessárias ao atendimento da legislação

Na Tabela 5.3 são apresentadas, sucintamente, as doses de ozônio que foram necessárias para que os efluentes da lagoa anaeróbia e dos filtros de areia alcançassem os padrões microbiológicos estabelecidos pela OMS (1989) para reúso e pela CONAMA nº 20/86, para descarga em corpos receptores de classes 1 e 2.

Tabela 5.3 Doses de ozônio utilizadas para atingir normas estabelecidas pela OMS (1989) e pela CONAMA nº 20/86: efluentes da lagoa anaeróbia e dos filtros de areia

Norma	Finalidade	Padrão NMP/100mL	Doses (mg L ⁻¹)		
			Lagoa	Filtro	
				R ^a	AD ^b
OMS	Reúso agrícola	<i>E. coli</i> ≤ 10 ³	8-21	2-7	≤4
	Descarga em corpo	<i>E. coli</i> ≤ 10 ³	8-21	2-7	≤4
CONAMA	receptor de classe 2	C. totais ≤ 5*10 ³	10->35	8-9	≤4
nº 20/86	Descarga em corpo	<i>E. coli</i> ≤ 200	11-34	4-9	<5
	receptor de classe 1	C. totais ≤ 10 ³	12->35	9-12	4-5

^a aplicação de ozônio com recirculação do efluente e ^b aplicação direta de ozônio

Como pode se verificar na Tabela 5.3, doses de ozônio muito variáveis foram necessárias à desinfecção dos efluentes da lagoa anaeróbia para atendimento dos padrões citados, quais sejam, entre 8 e mais de 35 mg L⁻¹. Esta variação deveu-se à grande variabilidade das características físicas e químicas do efluente entre as diversas datas de coleta. A relação entre a qualidade do efluente e a eficiência de desinfecção será discutida nas próximas sessões.

Para os efluentes do filtro de areia, também foram observadas variações nas doses requeridas à desinfecção. Essas variações, entretanto, parecem estar associadas de forma mais intensa com a contagem inicial de coliformes do efluente (antes da desinfecção) e com a forma de aplicação de ozônio – direta ou com recirculação do efluente – que com variações nas características físicas e químicas do efluente. Isto porque o efluente dos filtros apresentou menor variação das características físicas e químicas que aqueles provenientes da lagoa. Observe-se que, considerando apenas a forma mais vantajosa de aplicação de ozônio, sem recirculação, doses de até 4 mg L⁻¹ foram suficientes para atingir os padrões estabelecidos pela OMS e pela CONAMA 20/86 para descarga em corpos d'água de classe 2.

Xu et al (2002) e Savoye et al (2001) desinfetaram esgotos secundários e terciários, utilizando reatores de desinfecção semelhantes ao empregado nesta pesquisa: reatores tubulares de altura entre 2,6 e 3,6 m, diâmetros de coluna entre 15 e 30 cm e difusão de gás em contra corrente por difusores porosos (50-100 μm). Nos experimentos realizados por estes autores, as especificações estabelecidas pela OMS (1989), *E. coli* igual ou menor que 10^3 , foram atingidas com doses de ozônio entre 1 e 15 mg L^{-1} , variáveis conforme a qualidade do efluente. Por outro lado, Gehr et al. (2003) desinfetaram efluente primário com doses de até 50 mg L^{-1} , sob as quais não foi possível atingir os padrões determinados pela OMS.

O desempenho de desinfecção de efluente do filtro de areia em sistema sem recirculação foi condizente com os resultados encontrados por Lazarova (1998), que obteve remoção de 3 unidades logarítmicas de coliformes fecais em efluentes secundários, sob a dose de 5 mg L^{-1} . Na Tabela 5.4 estão apresentadas dosagens e tempos de contato para a inativação de microrganismos encontrados por Xu et al (2002), Savoye et al (2001), Gehr et al (2003) e neste trabalho.

Tabela 5.4 Doses e tempos de contato para inativação de *E. coli* e outros microrganismos nesta e em outras pesquisas

Tipo de Efluente	Secundário	Secundário	Terciário	Secundário	Secundário	Primário	
	Limeira, SP (Brasil) ⁽¹⁾	Limeira, SP (Brasil) ⁽¹⁾	Indianópolis (EUA) ^(2,3)	Evry II (França) ^(2,3)	Washington (Reino Unido) ^(2,3)	Evry I (França) ⁽³⁾	CMWTP (Canadá) ⁽⁴⁾
Tratamento	lagoa anaeróbia	lagoa anaeróbia + filtro de areia	Decant. primária, cloração, filtração em dupla camada, lodos ativados	Pré tratamento, decantação primária, lodos ativados, decantação secundária e descarga.			cloreto férrico e polieletrólito (precip.fósforo)
Características físicas e químicas – antes da desinfecção							
SST (mg L ⁻¹)	70,5 (30-99)	23,9 (9-34)	2,3 (<1-4)	5 (3-6)	18 (7-33)	62-123	16-45 (SS)
DQO (mg O2 L ⁻¹)	260 (167-345)	71 (35-102)	30 (24-38)	36 (26-56)	71 (41-150)	285 (364-588)	123-240
TOC (mg L ⁻¹)	-	-	8 (5,5-10,2)	<10 (<10-14)	26 (<11-30)	-	-
Abs. UV 254 (m ⁻¹)			15,5 (12,5-20,8)	22.2 (17,4-20,8)	34.9 (26,0-50,9)	-	4,6-29,5 %
pH	6,8 (6,3-7,2)	5,0 (4,5-5,5)	7 (6,9-7,2)	7,3 (7,3-7,4)	7,5 (7,4-8,0)	7,6 (7,4-7,8)	-
Turbidez (NTU)	85,2 (62,3- 131,0)	10,0 (6,6-15,4)	2,0 (0,8-3,3)	-6	9,2 (1-28)	-	16-31
Características microbiológicas (log NMP/100 ml) – antes da desinfecção							
Coliformes Fecais*				3,6-4,5	4,3-6,5		5-7
<i>E. coli</i>	5,7-6,4	3,2-5,3	2,7-4,3				
<i>Clostridium</i>				3,0-4,5	3,6-5,5		~4
Colifagos (MS-2)							3-4
Resultados: dose e θ _H para inativação de microrganismos							
<i>E. coli</i> (≤10 ³ NMP/100mL) **	8 - 21 mg L ⁻¹	<3 mgL ⁻¹ / 2min	2 mgL ⁻¹ /2 min ⁽²⁾ ; < 1 mgL ⁻¹ (3)	4 mgL ⁻¹ / 2 min ⁽²⁾ 5 mg L ⁻¹ (3)	15 mg L ⁻¹ e 2 min ⁽²⁾ 14 mg L ⁻¹ (3)	9 mg L ⁻¹ (3)	> 50 mg L ⁻¹
<i>Salmonella</i> (ausência)					8,6 mg L ⁻¹ e 4 min.		
Enterovírus(ausência)					4,8 mg L ⁻¹ e 4 min.		
Colifagos (ausência)					8,6 mg L ⁻¹ e 4 min.		> 50 mg L ⁻¹
<i>Clostridium</i> (red.≤2 log)					33 mg L ⁻¹ e 4 min.		> 50 mg L ⁻¹

*Alguns autores reportam o número mais provável de Coliformes Fecais, devido a terem utilizado métodos analíticos outros que o método do substrato cromogênico; ** nas dosagens e tempos de contato citados houve inativação total de vírus indígenas entéricos para os efluentes de Indianópolis, Evry II, e Washington. Fonte: (1) este trabalho (2) Xu et. Al. (2002) e (3) Savoye et al (2001) e (4) Gehr et al. (2003)

5.8 Inativação de coliformes em função da qualidade do efluente

As diferenças de comportamento entre as curvas de inativação de *E. coli* e coliformes totais para efluentes da lagoa podem ser explicadas devido à diferença de composição dos efluentes (Tabela 5.5). As amostras dos ensaios L1 e L6, que tiveram melhor eficiência de desinfecção de coliformes, apresentaram as menores concentrações de sólidos em suspensão totais, sendo a sua concentração em L6 menor que a metade da concentração em L1. L1, por sua vez, entre todas as amostras, apresentou menor turbidez, cor verdadeira e aparente, DQO bruta e DQO filtrada.

Tabela 5.5 Características de qualidade das amostras da lagoa

	SST	pH	Alcalin.	Turbidez	Cor V	Cor A	DQOb	DQOf	EC	CT
Unid.	mg L ⁻¹		mgCaCO ₃ L ⁻¹	NTU	uC	uC	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	log NMP/100mL	
L1	68	6,97		62	169	1024	167	92	6,06	7,30
L2	66	6,54	196	75	281	1488	305	92	6,08	7,10
L3	99	7,02	158	131	532	2600	345	202	5,73	6,91
L4	83	6,30	144	70	494	1324	180	152	5,89	6,46
L5	77	6,76		86	522	2240	315	245	6,42	7,29
L6	30	7,17	203	87	299	1700	247	135	6,13	7,01
Média	71	6,79	175	85	383	1729	260	153	6,05	7,01

Correlação entre o desempenho de desinfecção e as características de qualidade - sólidos em suspensão, turbidez, DQO, cor verdadeira e aparente – dos efluentes tratados na lagoa, serão analisadas separadamente para *E. coli* e coliformes totais nos subitens 5.8.1 e 5.8.4, respectivamente.

Para os efluentes dos filtros, menores variações na qualidade do produto a ser desinfetado foram encontradas (Tabela 5.6). Mesmo assim, foi possível correlacionar a inclinação da curva de resposta de *E. coli* e coliformes totais à dose com a

concentração de sólidos em suspensão das amostras, como será visto nas seções 5.8.2 e 5.8.5. A sessão 5.8.3 aborda o desempenho da desinfecção de *E.coli* em função da qualidade dos efluentes da lagoa e dos filtros em conjunto.

Tabela 5.6 Características de qualidade do efluente dos filtros de areia

	SST	pH	Alcalin.	Turbidez	Cor V	Cor A	DQOb	DQOf	EC	CT
Unid.	Mg L ⁻¹		mgCaCO ₃ L ⁻¹	NTU	uC	uC	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	log NMP/100mL	
F2	19,7			15,4	20	248	85	45	4,42	4,96
F3	9,0	5,49	2	6,6	32	171	35	80	5,30	6,23
F4	33,5	5,02	4	9,8	25	217	60	62	4,13	4,74
F5	33,3	4,47	0	8,3	15	109	102	32	3,23	4,42
Média	23,9	4,99	2	10,0	23	186	71	55	4,27	5,09

Neste trabalho não foi possível demonstrar correlação entre o pH inicial das amostras da lagoa e do filtro e o desempenho de desinfecção de coliformes. Aumento da eficiência de desinfecção de águas em decorrência do decréscimo de pH foi demonstrado por Wickramanayake et al. (1984), Facile et al. (2000) e Farooq et al. (1977), que trabalharam em faixas de pH entre aproximadamente 5 e 10.

No presente trabalho, entretanto, observou-se pequena variação de pH nas amostras antes da desinfecção - entre 6,3 e 7,2, para a lagoa, e entre 4,5 e 5,5, para o filtro. A ausência de correlação entre o pH e a eficiência de inativação leva à conclusão de que a variação de pH exerceu menor efeito sobre a desinfecção que outras características físico-químicas. Também não foi possível estabelecer correlação entre o desempenho da desinfecção e a alcalinidade inicial das amostras da lagoa e do filtro.

5.8.1 *E. coli* - Efluente da lagoa

Para melhor avaliação do efeito da qualidade do efluente sobre a resposta de *E. coli* às doses aplicadas, duas amostras de efluentes, L3 e L4, foram diluídas com água mineral, dado que o cloro residual presente na água da rede de distribuição poderia provocar alteração nas características microbiológicas do efluente.

As características físico-químicas e microbiológicas dos efluentes L3 e L4 antes e após a diluição, são dadas na Tabela 5.7. Observe-se que efluentes diluídos a 50 % (1:1 – efluente : água mineral) e 25 % (1:3 – efluente : água mineral) não tiveram o valor de suas características dividido por 2 ou por 4, devido às condições rústicas em que a diluição ocorreu e ao grande volume de amostra envolvido (> 200 L). Além disso, de acordo com Eaton et al (2000), quando se efetua diluição de amostras, mesmo que seja em bancada, as partículas que estavam em suspensão na amostra original podem dissolver-se ou mudar de características.

Tabela 5.7 Características de qualidade dos efluentes da lagoa diluídos

	SST	pH	Alcalin.	Turbidez	Cor V	Cor A	DQOb	DQOf	EC	CT
Unid.	mg L ⁻¹		mgCaCO ₃ L ⁻¹	NTU	uC	uC	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	log NMP/100mL	
L3	99,2	7,02	158	131,0	532	2600	345	202	5,73	6,91
L4	82,8	6,30	144	70,0	494	1324	180	152	5,89	6,46
L3_{50%}	109,4	7,65	119	86,2	266	1180	175	60	5,41	6,76
L4_{50%}	65,2	6,95	133	49,9	144	754	42	15	5,52	6,54
L4_{25%}	65,6	6,37	63	35,5	68	481	32	22	5,11	5,99

As curvas de inativação de *E. coli* do efluente L3 e L4 e suas diluições estão apresentadas na Figura 5.22. Para as amostras diluídas a 50 %, ocorreu redução da extensão da fase lag em relação às amostras sem diluição. A existência da fase lag para estas amostras é comprovada pela análise de variância, que mostrou não ter

havido redução significativa de *E. coli* até a dose média 8,3 mg L⁻¹. Além disso, as amostras diluídas tiveram aumento na inclinação da curva de resposta à dose, quando comparado às amostras não diluídas. Para doses acima de 25 mg L⁻¹ no efluente sem diluição e entre aproximadamente 15 e 25 mg L⁻¹ para os efluentes diluídos, houve também diminuição na inclinação da curva de resposta, o que aponta a presença de uma fase “tail”, em que a desinfecção se torna mais lenta, antes da esterilização.

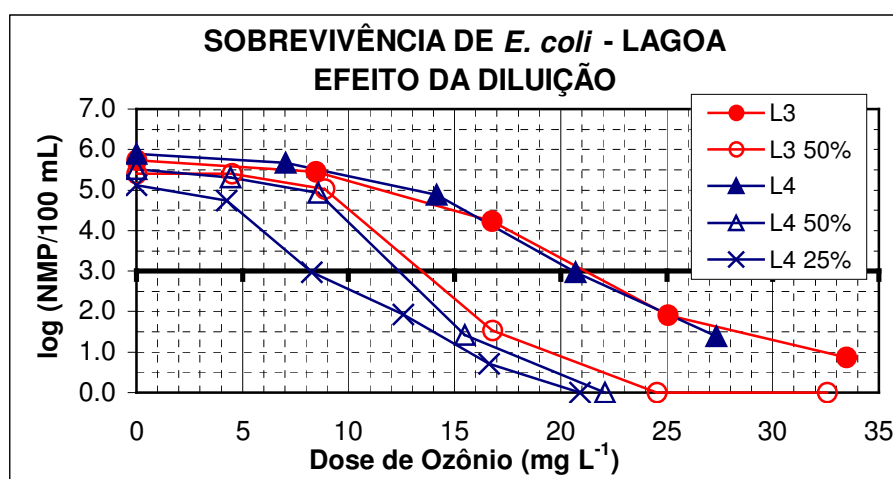


Figura 5.22 Sobrevivência de *E. coli* ao ozônio nos efluentes da lagoa diluídos

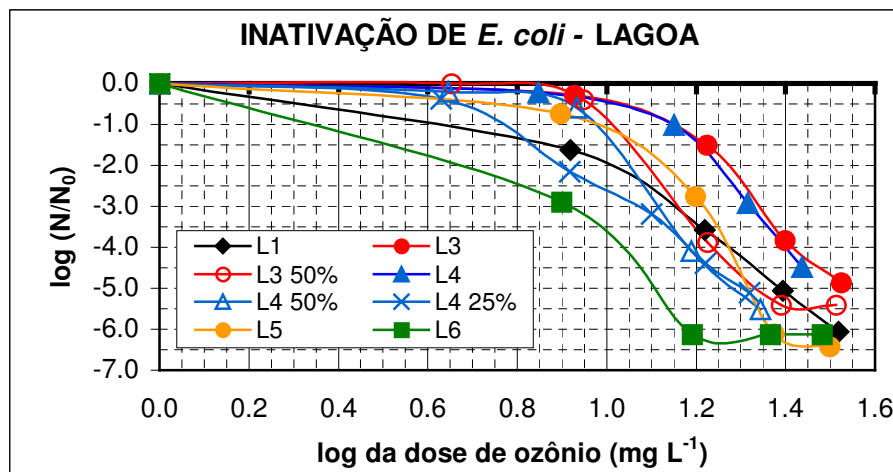


Figura 5.23 Inativação de *E. coli* em função do logaritmo da dose – Efluente da Lagoa

A análise de variância de todas as amostras em conjunto permitiu concluir, com 95 % de confiança, que L3 e L4 tiveram estatisticamente a mesma resposta para inativação de *E. coli*, e o mesmo ocorreu para o conjunto de amostras diluídas - L3

50%, L4 50% e L4 25%. As amostras diluídas e não diluídas, tiveram diferença estatisticamente significativa entre si, com $p \leq 0,05$.

Utilizando o modelo sugerido por USEPA (1986) construiu-se o gráfico $\log(N/N_0)$ x $\log$ Dose para inativação de *E. coli* de todos os efluentes da lagoa desinfetados (Figura 5.23). A inclinação da curva de resposta de *E. coli* à dose, ICR, foi obtida pela regressão do trecho reto de cada curva, como exemplificado na Figura 3.3. A demanda imediata de ozônio, ou a quantidade de ozônio transferida antes de ter sido observada inativação significativa de *E. coli* foi determinada pela intercessão das retas obtidas com o eixo x. Os coeficientes de regressão estão expressos na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Inclinação da curva de resposta de *E. coli* à dose e demanda de ozônio: efluentes da lagoa

Ensaio	Coeficientes da Curva		R ²	Demanda de ozônio (DO)
	log (N/N ₀) = a + b * log (dose)			
	a	b (ICR)		
L1	6,5107	-8,2887	99,88 %	6,1
L3	12,2467	-11,3333	98,97 %	12,0
L3 _{50%}	10,4919	-11,5282	99,57 %	8,1
L4	12,7686	-11,9529	99,84 %	11,7
L4 _{50%}	10,6185	-12,1576	99,30 %	7,5
L4 _{25%}	4,0709	-6,8544	99,08 %	3,9
L5	16,2421	-16,1907	97,47 %	10,1
L6	ausência de dados no trecho reto			

Procurou-se estabelecer correlação entre a inclinação da curva de resposta, ICR, a demanda de ozônio e as características de qualidade dos efluentes da lagoa previamente à desinfecção. Utilizando o programa estatístico Bioestat (AYRES et al., 2003) foram determinadas as regressões que melhor descreveram a correlação entre DO e ICR e as características iniciais dos efluentes.

Observaram-se correlações com R^2 acima de 70 % entre a demanda de ozônio “DO” e as características de cor verdadeira, cor aparente e turbidez. Índices de correlação mais pobres foram encontrados para DQO bruta e filtrada. Os coeficientes de correlação e as curvas estão descritos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 Coeficientes de correlação entre a demanda de ozônio para inativação de *E. coli* e as características do efluente da lagoa

Variável	m	n	Equação	R^2
Cor Verdadeira	0,5448	0,4861	$DO = m * C_v^n$	92,16 %
Cor Aparente	0,1213	0,5911	$DO = m * C_a^n$	75,70 %
Turbidez	0,2776	0,7928	$DO = m * T^n$	70,08 %
DQO b	1,5598	0,3332	$DO = m * DQO_b^n$	60,65 %
DQOf	5,5878	0,0257	$DO = m + n * DQOf$	59,87 %

O índice de correlação mais alto, 92,16 %, foi obtido entre a demanda e a cor verdadeira (455 nm), cuja curva está expressa na Figura 5.24. Assim, a medição da cor verdadeira antes da desinfecção pode ser usada como indicativo da dose de ozônio que será consumida previamente ao início da inativação de *E. coli*, que neste trabalho variou, aproximadamente, entre 4 e 12 mg L⁻¹.

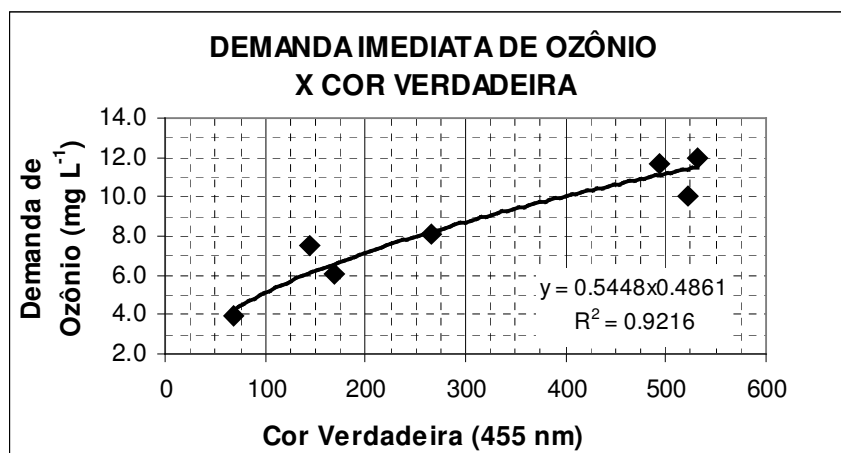


Figura 5.24 Curva de correlação entre a demanda de ozônio para *E. coli* e a cor verdadeira inicial dos efluentes da lagoa

Para a inclinação da curva de resposta, ICR (trecho linear “b”), não foi possível estabelecer correlação com $R^2 > 50\%$ em relação a nenhuma das variáveis físico-químicas medidas, frustrando a expectativa de correlacionar matematicamente este coeficiente com a concentração de sólidos em suspensão, como já realizado por autores como XU et al. (2002) e Savoye et al. (2001). Entretanto, observando-se a Figura 5.17, as corridas L5 e L6, cujas concentrações de sólidos em suspensão foram as mais baixas entre todas as amostras, obtiveram as maiores inclinações, alcançando inativação total de *E. coli* em doses inferiores a 25 mg L^{-1} .

Para o efluente da lagoa, pode-se, portanto, estimar a dose necessária à desinfecção de *E. coli* para obtenção de um efluente que atinja os parâmetros normatizados, a partir da medição da cor verdadeira - que leva à determinação da demanda de ozônio - e do conhecimento da inclinação da curva de resposta desses microrganismos em relação à dose. Para este efluente, sugere-se a adoção da inclinação média encontrada nos ensaios - de 11,941, o que equivale a dizer que após a satisfação da demanda imediata de ozônio, outras, aproximadamente, 9 mg L^{-1} de ozônio serão necessárias para atingir os padrões estabelecidos pela OMS (1989).

5.8.2 *E. coli* - efluente do filtro

Neste efluente, a matriz orgânica não exerceu demanda sobre o ozônio suficiente para criar uma fase “lag” tão pronunciada como para efluentes da lagoa. Além disso, a principal diferença de desempenho entre ensaios parece ter sido devida à forma de aplicação de ozônio (direta ou com recirculação) e não às variações de qualidade do efluente do filtro observadas durante este trabalho. Na Figura 5.25 são exibidas as curvas de inativação de *E. coli* em função do logaritmo da dose, cujos coeficientes de regressão (inclinação do trecho reto e demanda) encontram-se na Tabela 5.10.

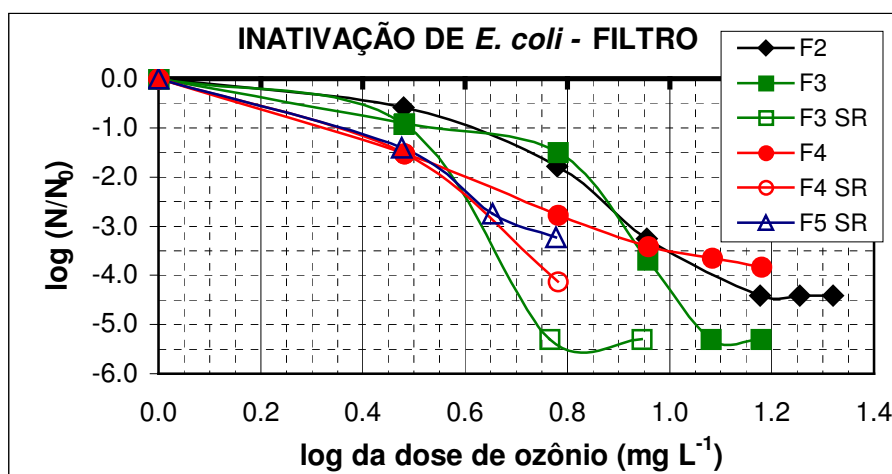


Figura 5.25 Inativação de *E. coli* em função do log da dose: efluente do filtro de areia

Tabela 5.10 Inclinação da curva de resposta de *E. coli* à dose e demanda de ozônio:
efluentes do filtro de areia

Ensaio	Coeficientes da Curva		R ²	Demanda de ozônio (DO)
	log (N/N ₀) = a + b * log (dose)			
	a	b (ICR)		
F2	3,2284	-6,5532	98,49 %	3,1
F3	8,3729	-12,6272	99,93 %	4,6
F4	0,3644	-3,9609	99,83 %	1,2
F3 SR*	6,5	-15,4		2,6
F4 SR*	2,7	-8,7		2,0
F5 SR*	2,2	-7,5		1,9

* coeficientes a e b e demanda obtidos graficamente – apenas 2 pontos no trecho reto.

No caso dos filtros de areia, em contraste com os efluentes da lagoa, não foi possível obter correlação consistente da demanda de ozônio com as características de qualidade do efluente. No arranjo experimental de maior rendimento, sem recirculação, a demanda foi muito semelhante para todas as amostras – com valores entre 1,9 e 2,6 mg L⁻¹, o que não justifica procurar correlações.

A análise do ICR da equação descrita na Tabela 5.10 permite concluir que, para um mesmo efluente tratado com e sem recirculação (ensaios F3 e F3 SR, F4 e F4 SR), a aplicação de ozônio sem recirculação resultou em maiores inclinações da curva de resposta que a aplicação com recirculação. Para estes efluentes a inclinação para o sistema com recirculação foi, em média, 31% menor que aquela para o sistema sem recirculação.

Diversamente ao efluente da lagoa, observou-se correlação entre a inclinação da curva de resposta de *E. coli* à dose e os sólidos em suspensão totais dos efluentes do filtro, com coeficientes de correlação $R^2 = 99,88 \%$, para o efluente com recirculação, e $R^2 = 97,90 \%$ para o efluente sem recirculação. A inclinação da curva diminuiu com o aumento da concentração de sólidos, como encontrado também por Savoye et al. (2001) e Bassani et al. (2002), em outros experimentos com efluentes secundários. Considerando as corridas F3 e F4, com e sem recirculação, a amostra com concentração de $33,5 \text{ mg L}^{-1}$ de sólidos em suspensão totais teve inclinação média 55 % menor que aquela encontrada para a amostra com 9 mg L^{-1} de sólidos em suspensão.

Na Tabela 5.11 estão apresentados os coeficientes das curvas de correlação entre os sólidos em suspensão totais e voláteis antes da desinfecção e a inclinação da curva de resposta de *E.coli* à dose para os efluentes do filtro de areia. As curvas de correlação estão ilustradas na Figura 5.26. Para o efluente sem recirculação obteve-se também coeficiente de correlação entre a inclinação da curva de resposta e os sólidos em suspensão voláteis com $R^2 = 99,86 \%$. Para os demais parâmetros físico-químicos não foram observadas correlações com $R^2 > 70,00 \%$.

Tabela 5.11 Coeficientes de correlação entre a inclinação da curva de resposta de *E. coli* à dose e as características iniciais do efluente do filtro de areia

Tipo	Variável	m	N	equação	R ²
Recirculação	SST	87,8802	-0,8787	$b = m \cdot SST^n$	99,88 %
	SSV	9,6672	-0,3387	$b = m + n \cdot SSV$	50,16 %
Sem Recirc.	SST	27,6218	-5,5637	$b = m + n \cdot \ln(SST)$	97,90 %
	SSV	14,6417	2,1801	$b = m + n \cdot \ln(SST)$	99,86 %
Todas ^a	SST	25,6986	-5,5547	$b = m + n \cdot \ln(SST)$	72,67 %

^a correlação obtida a partir de todos os dados em conjunto

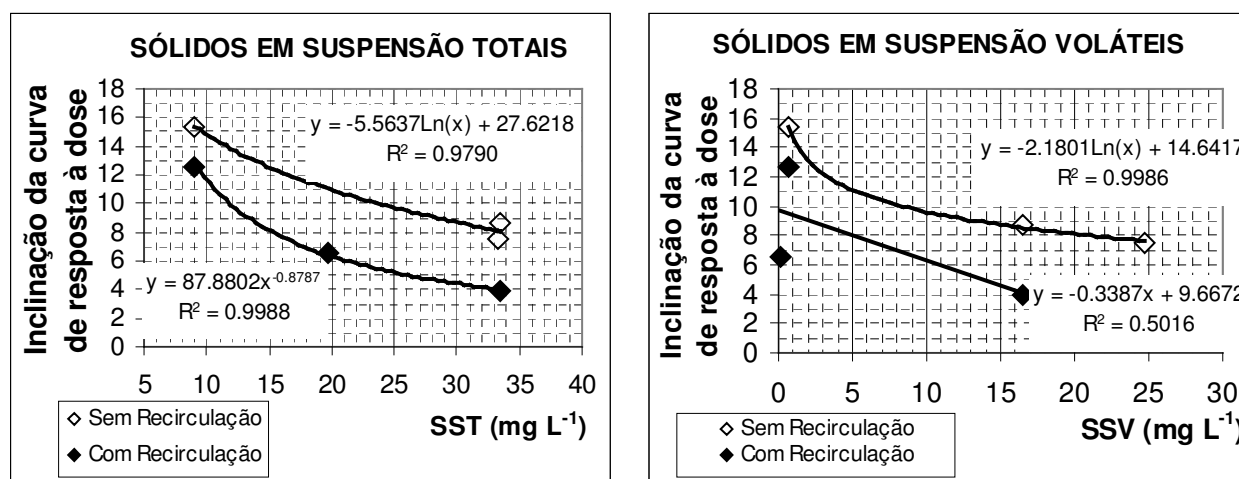


Figura 5.26 Curva de correlação entre a inclinação da curva de resposta de *E. coli* à dose e os sólidos em suspensão totais e os sólidos em suspensão voláteis.

5.8.3 *E. coli* – tratamento conjunto de efluentes da lagoa e do filtro

Considerando-se os resultados de inativação de *E. coli* para efluentes da lagoa e do filtro em conjunto, não foi possível correlacionar a inclinação da curva de resposta à dose com nenhuma das características de qualidade dos efluentes, com $R^2 > 30$ %.

Para a demanda imediata de ozônio, entretanto, foi possível obter coeficientes de correlação superiores aos obtidos para o efluente da lagoa e do filtro isoladamente.

A cor verdadeira foi a característica que levou à melhor correlação com a demanda: 97,6 %, o que permite determinar a demanda de ozônio pela simples medição da cor verdadeira e uso da equação presente na Tabela 5.12. Além da correlação entre a demanda e a cor verdadeira, a tabela apresenta as curvas de correlação entre a demanda e as demais características de qualidade dos efluentes, em que R^2 foi maior ou igual a 70 %. Essas curvas estão graficamente representadas nas figuras 5.27 e 5.28.

Tabela 5.12 Coeficientes de correlação entre a demanda imediata de ozônio para *E. coli* e as características iniciais dos efluentes da lagoa e do filtro de areia

Variável	m	n	equação	R^2
Cor Verdadeira	0,4192	0,5313	$DO = m * C_v^n$	97,60 %
Cor Aparente	0,0910	0,6297	$DO = m * C_a^n$	92,53 %
Turbidez	0,5765	0,6214	$DO = m * T^n$	89,75 %
SST	1,5158	0,0197	$DO = m * e^n$	73,18 %

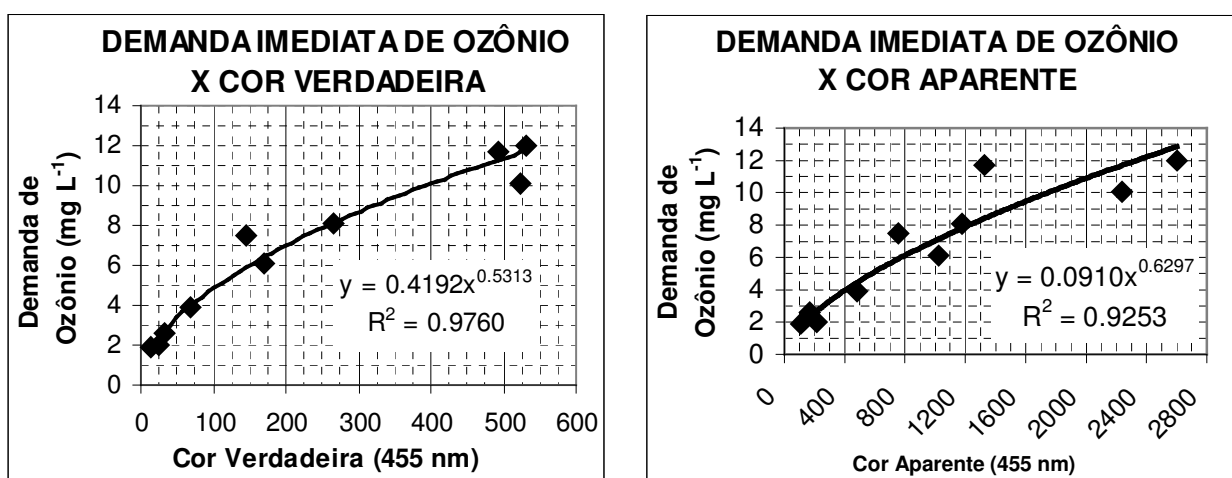


Figura 5.27 Curvas de correlação entre a demanda imediata de ozônio para *E. coli* e cor verdadeira e cor aparente para efluentes da lagoa e do filtro em conjunto.

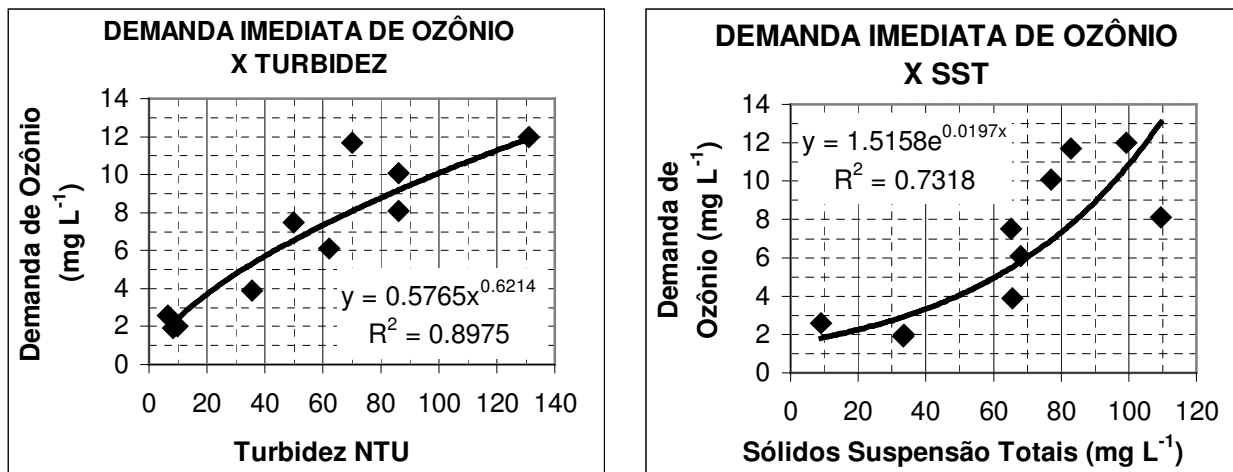


Figura 5.28 Curvas de correlação entre a demanda imediata de ozônio para *E. coli* e turbidez e sólidos em suspensão totais, para efluentes da lagoa e do filtro em conjunto.

5.8.4 Coliformes totais – efluente da lagoa

As curvas de inativação de coliformes totais do efluente L3 e de sua diluição a 50 % e de L4 e suas diluições a 50 % e a 25 % estão apresentadas na Figura 5.29. Como para *E. coli*, houve redução na extensão da fase lag e aumento na inclinação da curva de resposta à dose nas amostras diluídas a 50 %, em relação às amostras sem diluição.

A análise de variância das amostras diluídas mostrou que não houve variação significativa entre as amostras sem diluição antes da desinfecção e após a aplicação da dose média de 8,3 mg L⁻¹. Além disso, as curvas de inativação relativas às amostras L3 e L4 não apresentaram diferença estatística entre si, o que também ocorreu para o conjunto de amostras diluídas L3 50%, L4 50% e L4 25%. Entre as amostras diluídas e não diluídas, houve diferença estatística significativa, com $p \leq 0,05$.

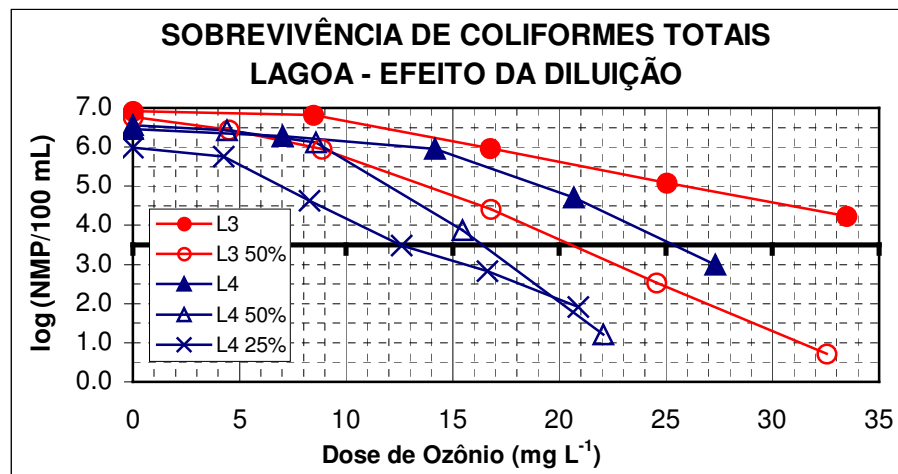


Figura 5.29 Sobrevivência de coliformes totais em amostras diluídas da lagoa

Como para a *E. coli*, foi determinada a demanda imediata de ozônio e a inclinação da curva de resposta de coliformes totais à dose, de acordo com a modelagem sugerida por USEPA (1986). O gráfico $\log (N/N_0) \times \log \text{Dose (mg L}^{-1}\text{)}$ está apresentado na Figura 5.30, e os coeficientes de regressão das curvas, na Tabela 5.13.

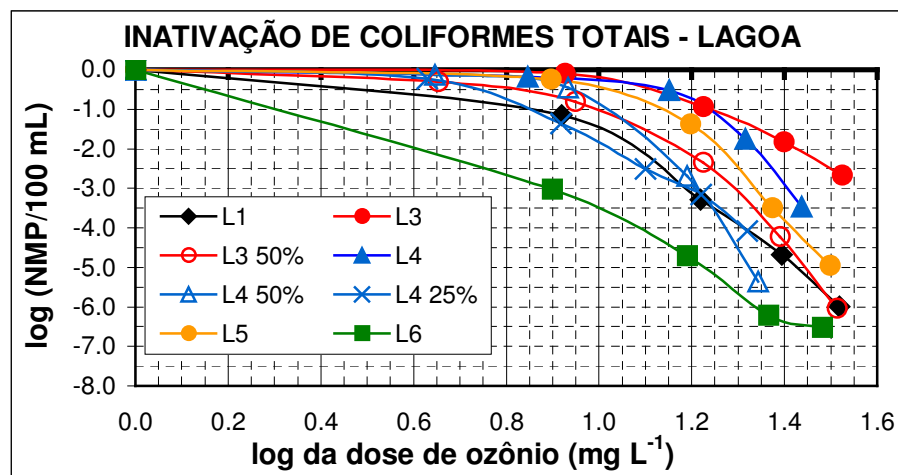


Figura 5.30 Inativação de coliformes totais em função do log da dose: efluente da lagoa

Para coliformes totais também foi observada correlação entre a demanda de ozônio e a cor verdadeira e a cor aparente (Tabela 5.14). Como para *E. coli*, obteve-se forte correlação com a cor verdadeira (455 nm), com R^2 de 90,97 %, cuja curva está expressa na Figura 5.31.

Tabela 5.13 Inclinação da curva de resposta de coliformes totais à dose e demanda de ozônio: efluentes da lagoa

Ensaio	Coeficientes da Curva $\log (N/N_0) = a + b * \log (\text{dose})$		R^2	Demanda de ozônio (mg L ⁻¹)
	a	b (ICR)		
L1	7,7194	-8,9875	99,56 %	7,2
L3	6,0914	-5,7281	98,83 %	11,6
L3 50%	13,9272	-13,1723	99,49 %	11,4
L4	11,0893	-9,9765	96,25 %	12,9
L4 50%	10,5493	-11,6034	95,89 %	8,1
L4 25%	4,7275	-6,5833	98,99 %	5,2
L5	12,9461	-11,9602	99,91 %	12,1
L6	3,0473	-6,674	98,97 %	2,9

Tabela 5.14 Coeficientes de correlação entre a demanda de ozônio para coliformes totais e as características do efluente da lagoa

Variável	M	n	equação	R^2
Cor Verdadeira	0,9742	0,4098	$DO=m*(Cor V)^n$	90,97 %
Cor aparente	0,3070	0,4825	$DO=m*(Cor A)^n$	70,06 %

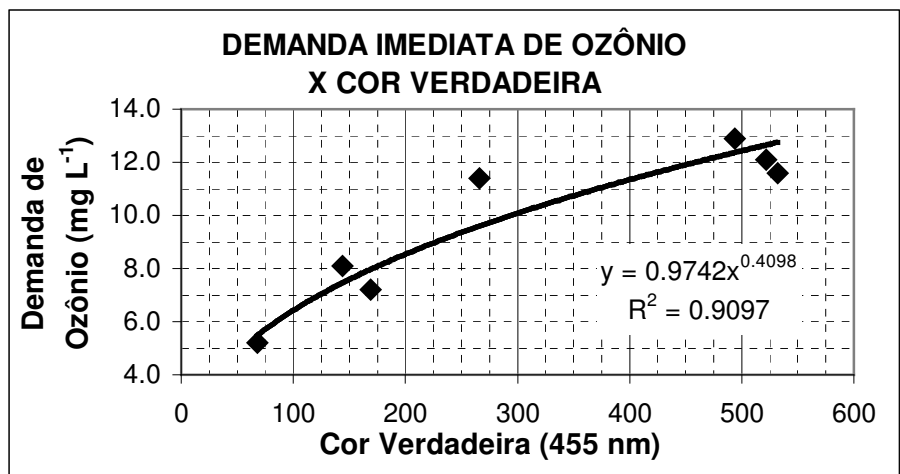


Figura 5.31 Curva de correlação entre a demanda de ozônio para coliformes totais e a cor verdadeira do efluente da lagoa.

Como para *E. coli*, também não foi possível estabelecer correlação com $R^2 > 50$ % entre a inclinação da curva de resposta de coliformes totais à dose e as características de qualidade do efluente medidas.

A concentração mais baixa de *E. coli* após a desinfecção, em relação aos coliformes totais, está refletida na menor demanda de ozônio e nas maiores inclinações das curvas de resposta à dose apresentadas por *E. coli*. Entre as amostras não diluídas de efluentes da lagoa, a inclinação média de inativação de *E. coli* (11,2) foi 15 % maior que aquela obtida para os coliformes totais (9,7). A demanda de ozônio média, por sua vez, foi 13 % menor para *E. coli* (8,5 mg L⁻¹) que para coliformes totais (9,8 mg L⁻¹). Além disso, a concentração inicial média de *E.coli* (5,4 x 10⁵) foi aproximadamente uma unidade logarítmica menor que a de coliformes totais (5,7 x 10⁶).

5.8.5 Coliformes totais - efluente do filtro

Como as doses de ozônio foram planejadas para realizar a modelagem para *E. coli*, as curvas de coliformes totais no gráfico log (N/N₀) x log Dose apresentaram, em sua maioria, apenas 2 pontos no trecho reto, o que impediu que fosse feita a regressão das curvas, e, conseqüentemente a correlação entre a eficiência de desinfecção de coliformes totais e a qualidade do esgoto. A partir da Figura 5.32 pode-se, entretanto, inferir que, também para os coliformes totais, a operação do sistema sem recirculação possibilitou maiores inclinações da curva de resposta à dose e menores demandas de ozônio que as amostras que sofreram recirculação.

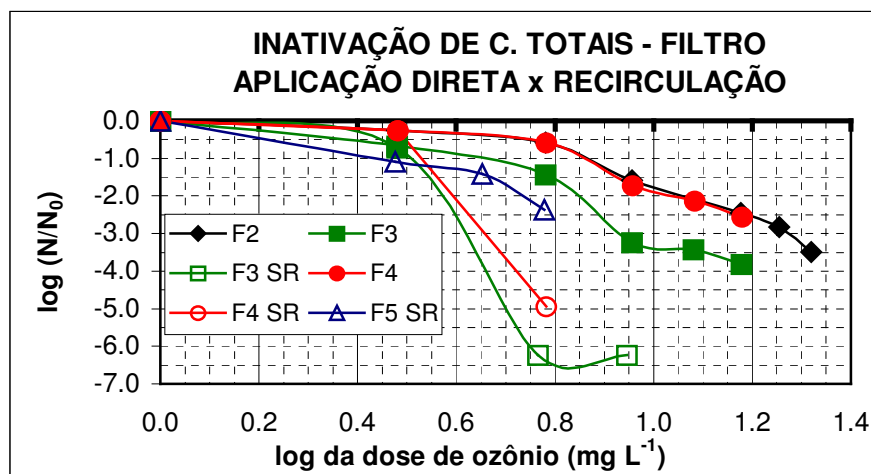


Figura 5.32 Inativação de coliformes totais x log da dose: efluente do filtro de areia

5.9 Inativação de coliformes em função da concentração de ozônio no gás de exaustão

Venosa et al. (1979) propuseram um modelo em que a concentração de ozônio remanescente liberado no gás de exaustão poderia ser correlacionada com a inativação de coliformes, servindo como indicativo da eficiência do processo. Oscilações na qualidade do efluente a ser desinfetado levariam à alteração das concentrações de ozônio no gás de exaustão, indicando necessidade de ajuste da quantidade de ozônio a ser injetada. De acordo com este modelo, mantendo constante a concentração de ozônio no gás de exaustão a inativação desejada seria alcançada.

Para cada um dos ensaios com efluentes da lagoa e dos filtros de areia, foi observado aumento da concentração de ozônio na corrente gasosa conforme a concentração de *E. coli* foi diminuindo, o que, a primeira vista, poderia indicar ter ocorrido a correlação esperada por Venosa et al (1979). Entretanto, a análise estatística do conjunto de dados dos ensaios com efluentes lagoa não indicaram correlação entre a concentração de ozônio no gás de exaustão e a contagem final de *E. coli* (Figura

5.33). O mesmo tendo ocorrido para os ensaios com efluentes do filtro de areia.

A eficiência de transferência de massa parece ter dependido em maior monta das condições de manutenção do sistema que das características iniciais do efluente ou da extensão de inativação atingida, como discutido na sessão 5.3. Além disso, na ausência de problemas de manutenção, as concentrações de ozônio no gás de exaustão foram muito baixas, tornando inviável efetuar o controle do processo com base na medição do ozônio remanescente na corrente gasosa.

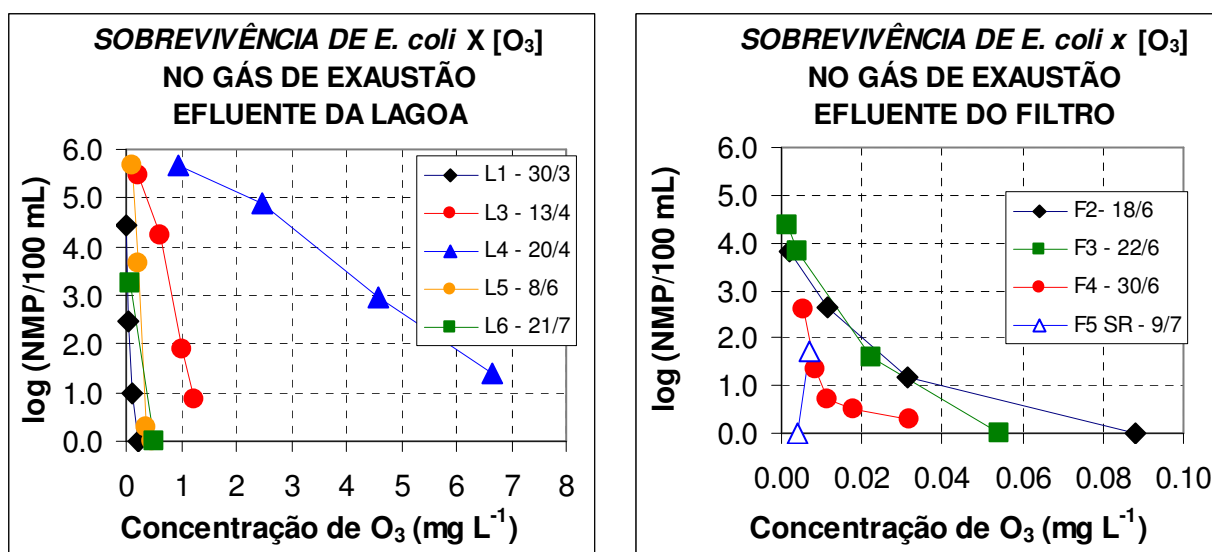


Figura 5.33 Concentração de *E. coli* remanescente da ozonização em função da concentração de ozônio que não reagiu: efluentes da lagoa e do filtro de areia.

5.10 Inativação de helmintos e protozoários

Na Tabela 5.15 estão apresentados os protozoários e helmintos encontrados nas 88 amostras analisadas, nos ensaios com efluentes da lagoa: L2, L3, L3 50%, L4, L4 50%, L4 25%, L5, L6 e L6SR, e efluentes do filtro de areia: F2, F3, F3SR, F4, F4SR e F5SR.

Apenas larvas de nematódeos, rotíferos e protozoários foram os microrganismos encontrados em número suficiente para que fosse possível realizar tratamento dos dados. Os demais organismos ocorreram em número muito pequeno, o que não justifica sua análise estatística.

Tabela 5.15 Helmintos e protozoários: número de indivíduos detectados, ensaio em que ocorreu e amostras em que foram encontrados.

Microrganismo	Nº total de organismos encontrados	Ensaio em que ocorreu	Amostra em que ocorreu
Larvas de nematódeos ^a	430	Todos menos no L4	antes e após desinfecção
Vorticela ^c	3	L3 50%	antes da desinfecção (2) ^b
		L6	sob dose de 7,9 mg O ₃ L ⁻¹ (1)
Entamoeba sp ^d	7	L3 50%	sob dose de 4,5 mg O ₃ L ⁻¹ (2)
		L4	antes e após desinfecção (5)
Rotífero ^e	51	L4, L4 50%, L4 25%	antes e após desinfecção
Ovo de Ancilostomatídeo	1	L3 50%	sob dose de 4,5 mg O ₃ L ⁻¹ (1)
Ovo de áscaris	1	L6	antes da desinfecção
Protozoários	100	F2, F3, F3SR, F4 e F4SR, F5	antes e após desinfecção
Total	594		

^ahelminhos: larvas de várias espécies de nematódeos; ^bnúmero de indivíduos encontrados entre parênteses; ^cprotozoário não patogênico; ^dprotozoário patogênico; ^eprotozoário de vida livre.

As larvas de nematódeos foram os organismos prevalentes em todas as amostras consideradas, com exceção de L4 sem diluição. Devido à dificuldade de identificação da espécie a que as larvas pertenceram, estes microrganismos foram agrupados em uma única categoria, independentemente de sua patogenicidade. Nas Figuras 5.34 e 5.35 está apresentada a distribuição de larvas de nematódeos, respectivamente, nos ensaios com efluentes da lagoa e do filtro.

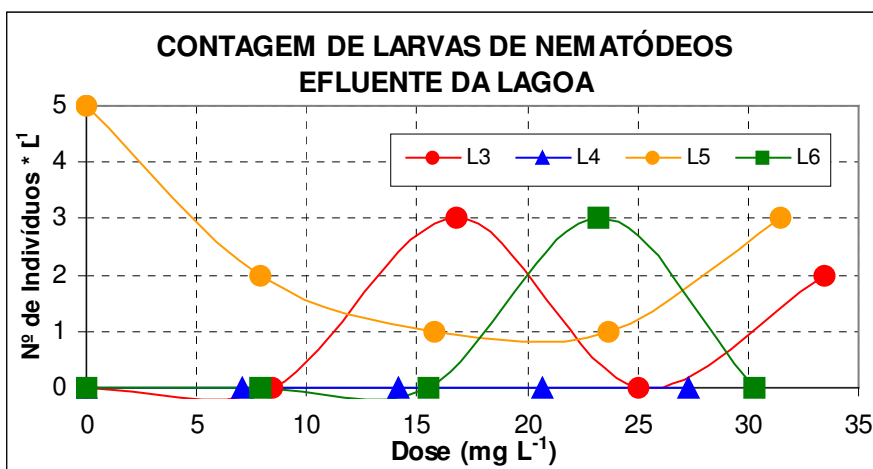
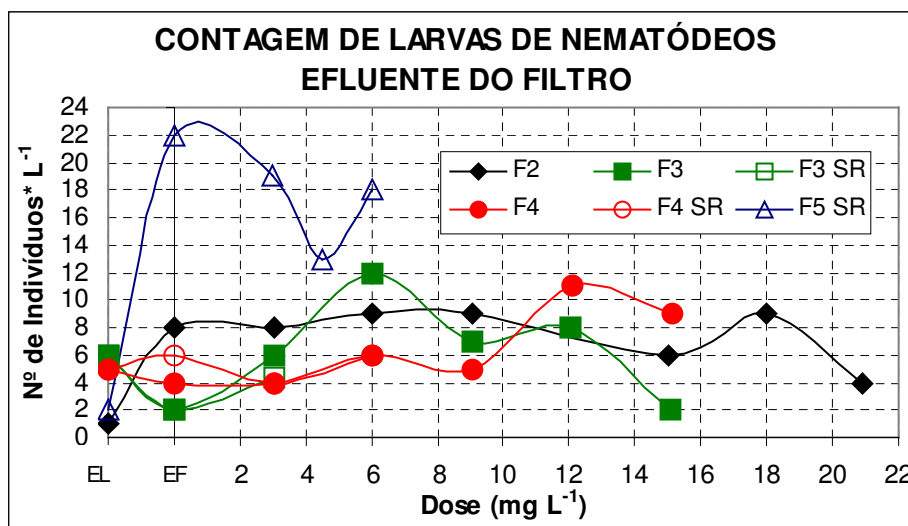


Figura 5.34 Contagem de larvas de nematódeos em função da dose de ozônio:
efluentes da lagoa



Obs.: EL = efluente da lagoa, EF = efluente do filtro

Figura 5.35 Contagem de larvas de nematódeos em função da dose de ozônio:
efluentes do filtro

Rotíferos foram encontrados apenas na amostra L4 e suas diluições. Estes microrganismos são protozoários não patogênicos de vida livre, que muitas vezes atuam como predadores de microrganismos patogênicos. Na Figura 5.36 está apresentada sua distribuição antes e após a desinfecção, em função da dose de ozônio.

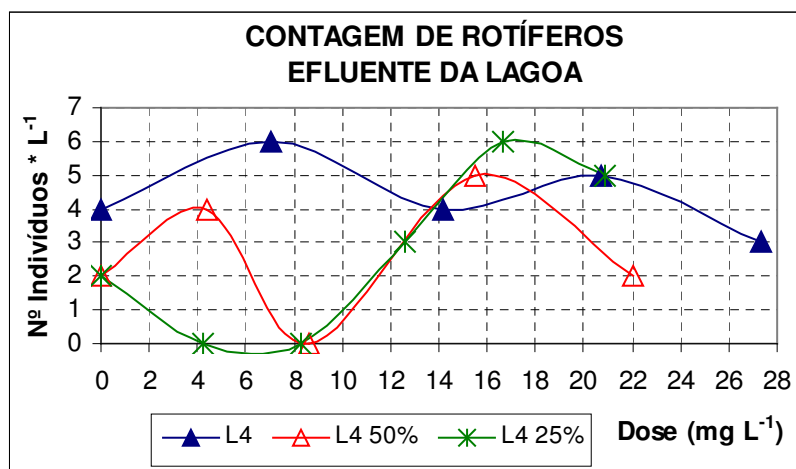
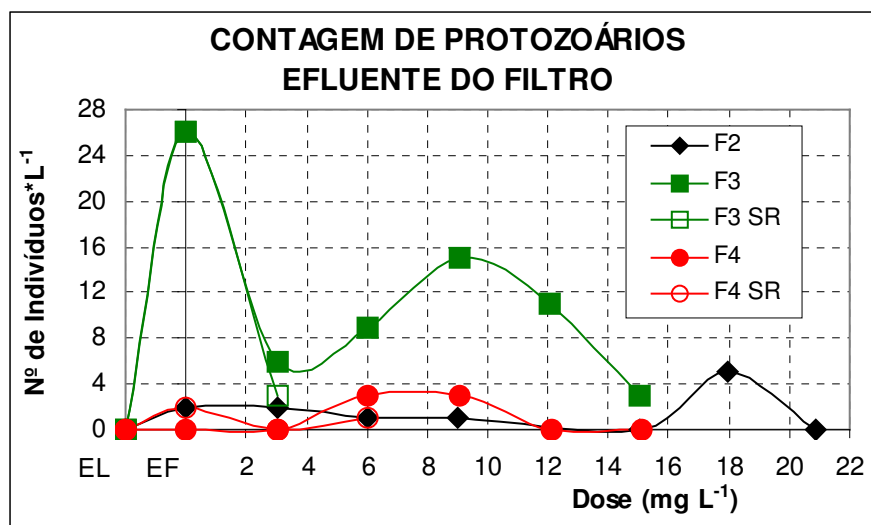


Figura 5.36 Contagem de rotíferos em função da dose de ozônio - efluentes da lagoa

A pequena quantidade de ovos de helmintos e cistos e oocistos de protozoários encontrada nos efluentes da lagoa anaeróbia deve-se possivelmente à sua remoção por sedimentação nesse sistema, que leva ovos, cistos e oocistos para o fundo da lagoa, por diferença de densidade. Além disso, a coloração escura e a alta concentração de material em suspensão nos efluentes da lagoa podem ter dificultado a detecção de microrganismos de uma forma geral.



Obs.: EL = efluente da lagoa; EF = efluente do filtro

Figura 5.37 Contagem de protozoários em função da dose de ozônio– efluentes do filtro

Já para os efluentes do filtro de areia foi encontrado grande número de protozoários. Sua distribuição entre as amostras dos filtros de areia, antes e após a desinfecção, está representada na Figura 5.37. Possivelmente a baixa turbidez e tonalidade clara do efluente facilitaram a detecção desses microrganismos. Entre os protozoários encontrados estiveram: cistos de *Entamoeba coli* e de *Endolimax nana*, protozoários sésseis, protozoário ciliado, cisto de *E. histolytica*, cisto de giárdia, entre outros.

A Tabela 5.15 e as figuras 5.34 a 5.37 permitem observar que foram encontrados microrganismos tanto em amostras sem desinfecção como em amostras desinfetadas. O método utilizado para detecção dos microrganismos não permitiu, entretanto, que fosse acessada a sua viabilidade, já que a contagem foi realizada após a coloração dos microrganismos, que não apenas os imobiliza, como causa sua morte. Além disso, de acordo com vários pesquisadores, doses de ozônio necessárias à inativação são, de forma geral, insuficientes para causar qualquer tipo de mudança estrutural visível no microrganismo. Isto implica em dizer que não é possível determinar a viabilidade de um microrganismo apenas por meio de sua observação no microscópio.

Neste trabalho, a análise em microscópio das amostras revelou alguns microrganismos que tiveram sua estrutura modificada. Um cisto de *Entamoeba coli* presente no efluente do filtro de areia foi encontrado com a membrana rompida após a aplicação da dose de ozônio de 15,1 mg L⁻¹. No efluente da lagoa, sob dose de 15,7 mg L⁻¹, foi também encontrada uma larva de nematódeo com estrutura disforme. Doses que provoquem este tipo de alteração são, em geral, bastante excessivas em relação às necessárias à inativação do microrganismo (ISHIZAKI et al., 1987; HUNT & MARIÑAS, 1999).

No último ensaio realizado com efluente da lagoa, o procedimento experimental para detecção de helmintos e protozoários foi modificado pela exclusão da etapa de coloração das amostras. Nesta ocasião, todos os organismos encontrados após a ozonização estavam imóveis, tendo-se concluído que estavam mortos. Na primeira

dose aplicada, de 7,9 mg L⁻¹, foi encontrado 1 protozoário morto. Nas doses de 14,6 e 23,2 mg L⁻¹ foram encontradas, respectivamente, uma e duas larvas de nematódeo mortas.

Pelo já exposto, os resultados de inativação de helmintos e protozoários encontrados nesta pesquisa podem ser considerados pouco conclusivos.

5.11 Efeito do Ozônio sobre as Características Físico-Químicas do Efluente

5.11.1 Dose

As curvas de resposta da cor verdadeira absoluta e percentual às doses de ozônio aplicadas estão representadas na Figura 5.38. A análise de variância (ANOVA: dois critérios) dos dados da variação percentual de cor indicou houve redução significativa desta variável apenas entre o controle (efluente sem desinfecção) e a dose média de 8,3 mg L⁻¹ ($p \leq 0,01$), não tendo doses superiores, de até 34 mg L⁻¹, surtido efeito significativo sobre a cor verdadeira. O intervalo de dosagem em que houve remoção de cor é coincidente com aquela em que foi observada a fase “lag” para *E. coli*, indicando que as reações de oxidação da cor foram competidoras nas reações de inativação de microrganismos.

A partir da Figura 5.38 pode-se ainda concluir que efluentes com maior valor de cor verdadeira atingiram maior remoção percentual de cor ao longo da ozonização. A Figura 5.39, em que são apresentados os testes com esgoto diluído a 50 e 25 %, confirmam visualmente este resultado. Esses resultados parecem indicar que a cor verdadeira entre 0 e em torno de 50 deve-se a compostos de mais difícil oxidação, já

que, independente da cor inicial das amostras, não houve redução muito abaixo desse patamar pela aplicação de ozônio em doses de até aproximadamente 34 mg L⁻¹.

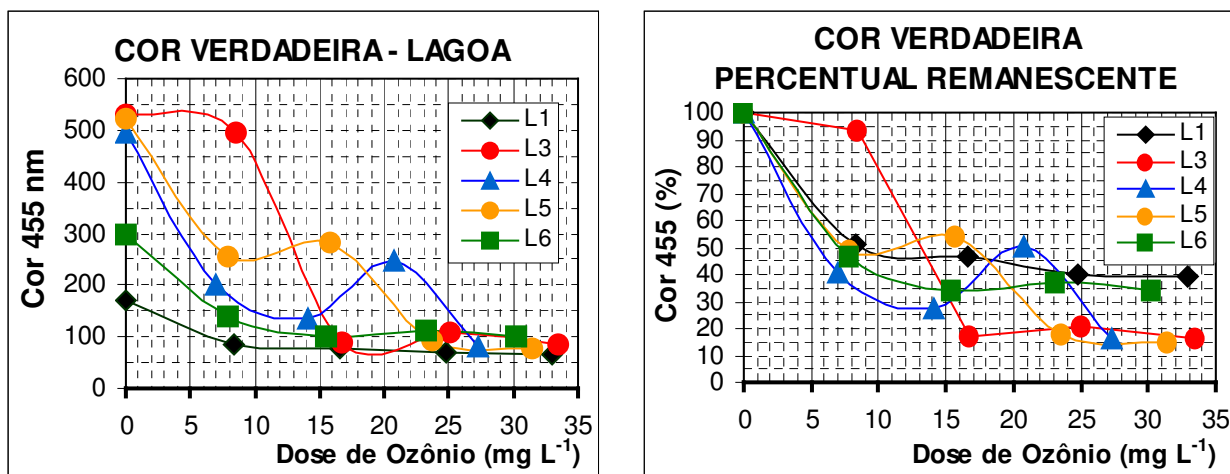


Figura 5.38 Variação absoluta e percentual da cor verdadeira: efluente da lagoa

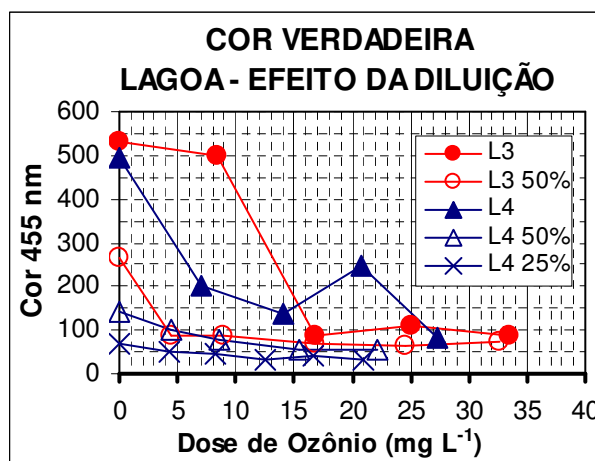


Figura 5.39 Variação da cor verdadeira: efluentes da lagoa diluídos

Na Figura 5.40 está ilustrada a variação de cor aparente do efluente da lagoa (ensaio L5), antes da desinfecção e sob as doses de 7,9, 15,8, 23,6 e 31,5 mg L⁻¹, consecutivamente. As curvas de resposta da cor aparente às doses de ozônio aplicadas estão representadas na figura 5.41.



Figura 5.40 Variação da cor aparente: efluente da lagoa, L6

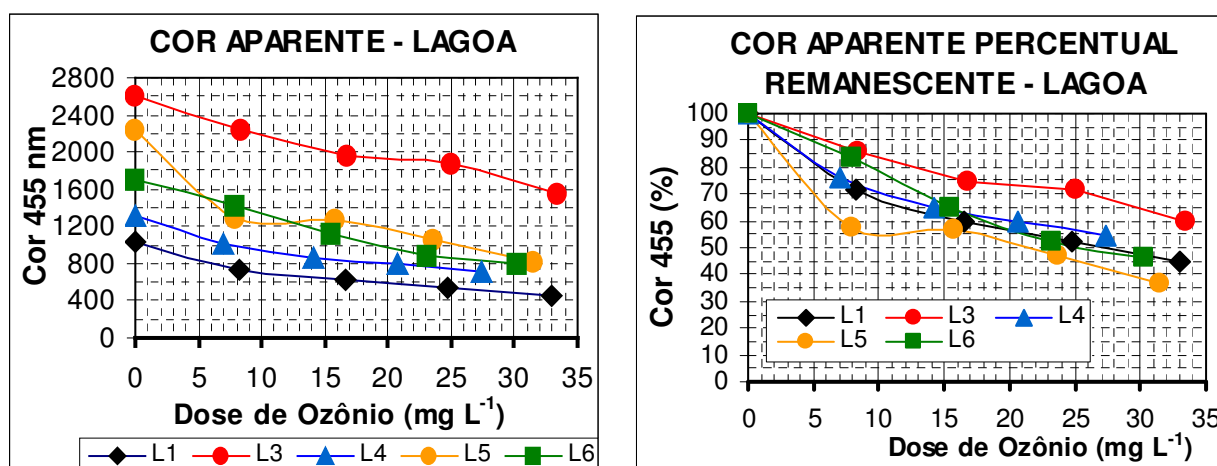


Figura 5.41 Variação absoluta e percentual da cor aparente: efluente da lagoa

A análise de variância (ANOVA: dois critérios) dos dados de variação percentual, da Figura 5.42, indicou que houve redução significativa de cor aparente durante todo o teste, exceto entre as doses vizinhas de 16,2 e 24,2 mg L⁻¹ e 24,2 e 32,1 mg L⁻¹. Este comportamento diferiu daquele observado para a cor verdadeira, em que a remoção de cor ocorreu mais acentuadamente até a dose média de 8,3 mg L⁻¹. Apesar disso, a cor verdadeira sofreu maior remoção percentual média em todas as doses aplicadas, como pode ser observado na Figura 5.42, o que indica que o ozônio agiu de forma mais acentuada em compostos coloridos dissolvidos ou de tamanho menor que 1,2 μ m, retidos em micro filtro de fibra de vidro GF 52-C.

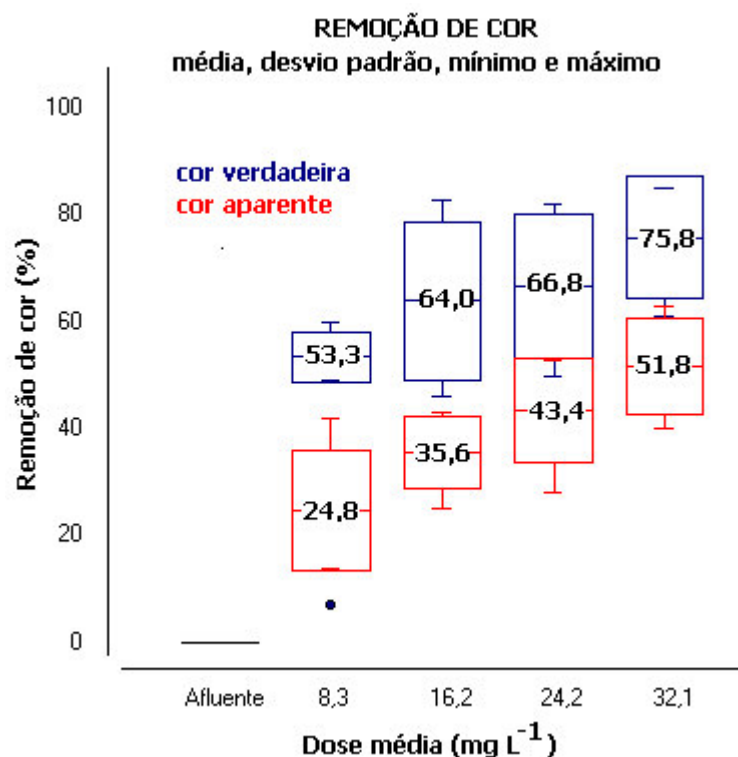


Figura 5.42 Remoção percentual da cor aparente e verdadeira: efluente da lagoa

Para os efluentes do filtro de areia, o comportamento foi distinto. O filtro de areia por si só foi responsável por remoções médias de cor aparente de 88 % (85 a 93 %) e de cor verdadeira de 95 % (88 a 97 %), dos efluentes provenientes da lagoa. Assim, este processo foi mais eficiente para remoção de cor que a ozonização, que atingiu remoção média de 51,8 % para a cor aparente e 75,8 % para a cor verdadeira, na maior dose média aplicada, de 32,1 mg L⁻¹.

O efluente do filtro, quando ozonizado em doses de até aproximadamente 9 mg L⁻¹ de ozônio, não apresentou variação estatisticamente significativa da cor. Este fenômeno pode ser explicado pelos baixos valores médios de cor verdadeira e aparente, respectivamente de 23 (15-32) e 186 (109-248) dos efluentes que deixaram o filtro. Pode-se inferir que as substâncias coloridas de mais fácil oxidação tenham sido removidas, previamente à desinfecção, nos processos biológicos aeróbios que tomam lugar no filtro de areia. As substâncias responsáveis pela cor do efluente do filtro, não

atuaram, portanto, como competidoras pelas reações com ozônio em relação aos microrganismos, o que ajuda a explicar a inexistência de uma fase “lag” bem definida durante a inativação de coliformes.

As doses de ozônio aplicadas, tanto no efluente da lagoa anaeróbia (de até 33 mg L⁻¹) quanto dos filtros de areia (até 15 mg L⁻¹) não foram suficientes para causar alterações estatisticamente significativas na DQO total e filtrada das amostras. Estes resultados concordam parcialmente com aqueles encontrados por Xu et al. (2002), que também não observaram alterações na DQO total de efluentes secundários submetidos a doses de ozônio de até 21,1 mg L⁻¹. Por outro lado, estes autores encontraram aumento da DQO filtrada, o que não foi observado neste experimento.

Para os sólidos em suspensão totais e a turbidez, a análise de variância também demonstrou não ter havido variação significativa entre o efluente sem desinfecção e quando submetido às diversas doses de ozônio. Entretanto, pode-se observar na Figura 5.43 que, para o efluente da lagoa, existiu um aumento da turbidez em até 40 % na primeira dose aplicada, seguido de sua redução a valores bastante variáveis nas aplicações subseqüentes. Para os efluentes dos filtros parece que o aumento de turbidez foi mais acentuado para amostras que sofreram recirculação, que para aquelas em que houve aplicação direta de ozônio, Figura 5.44.

Para ambos os casos, o aumento de turbidez pode ter ocorrido devido a pelo menos dois fatores conhecidos. O primeiro deles é a quebra das partículas e diminuição de seu tamanho associada à passagem do efluente pela bomba de alimentação de esgoto ao reator. Outro fator que pode ter interferido foi a turbulência gerada pela corrente gasosa e as reações com o ozônio, que podem ter atuado na fragmentação, dispersão e solubilização da matéria orgânica. Resultados muito semelhantes de aumento da turbidez também foram encontrados por Xu et al. (2002), que obtiveram, em doses abaixo de 10 mg L⁻¹ de ozônio, acréscimo da turbidez de até 80 %, seguido de sua redução, quando aplicadas doses maiores.

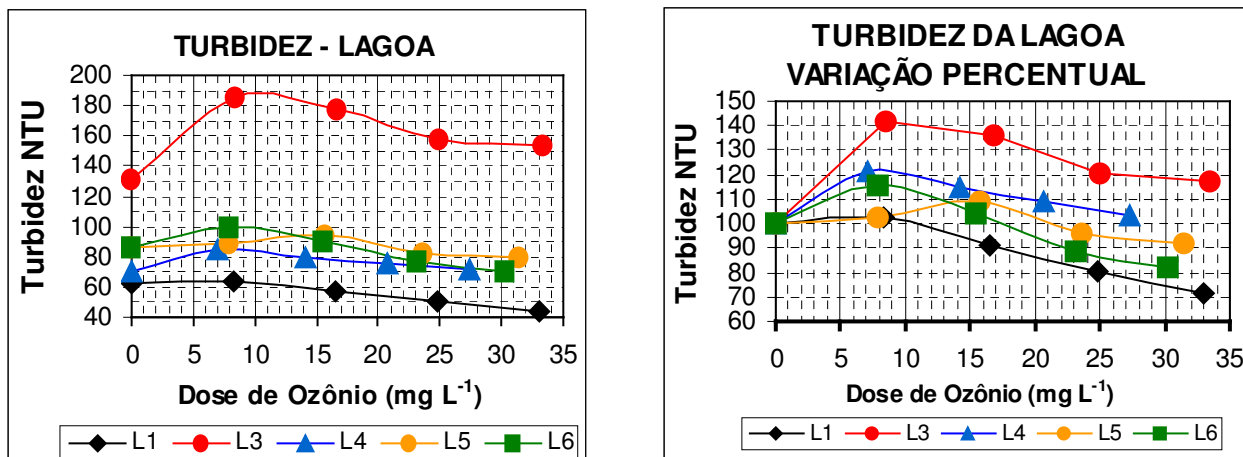


Figura 5.43 Variação absoluta e percentual da turbidez: efluente da lagoa

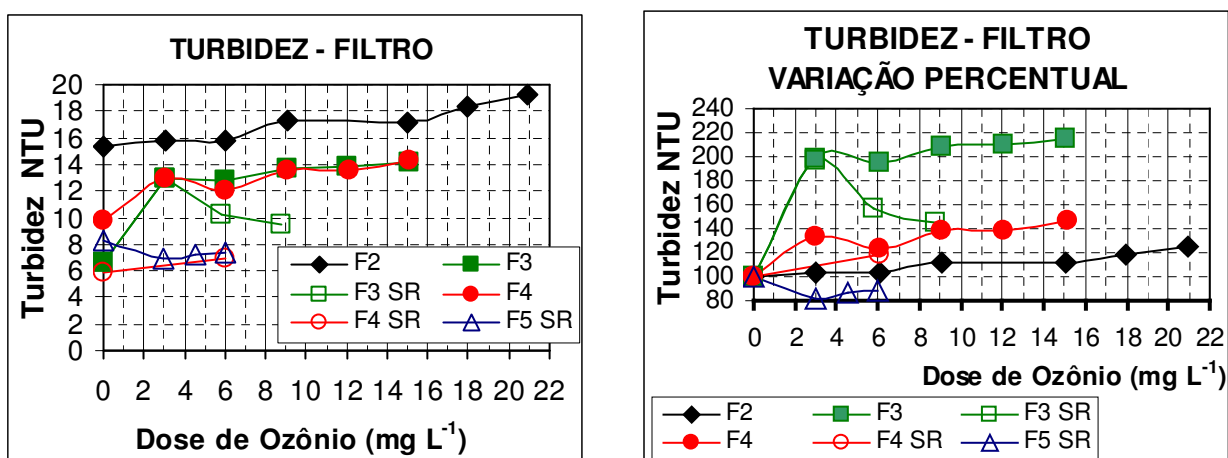


Figura 5.44 da Variação absoluta e percentual turbidez: efluente do filtro

Quanto ao pH (Figura 5.45), a análise de variância mostrou que para o efluente da lagoa, pH médio inicial de 6,8, ocorreu variação estatística apenas entre as doses médias de 8,2 e 16,2 mg L⁻¹. Esta variação, entretanto, foi bastante baixa, em torno de 0,2 unidades de pH. Amostras do filtro - pH médio inicial em torno de 5,0 - não apresentaram alteração estatisticamente significativa de pH com a dose de ozônio. A aplicação de ozônio também não causou alteração significativa na alcalinidade para efluentes da lagoa e do filtro, que tiveram alcalinidade média inicial de 75 e 2 mgCaCO₃ L⁻¹, respectivamente.

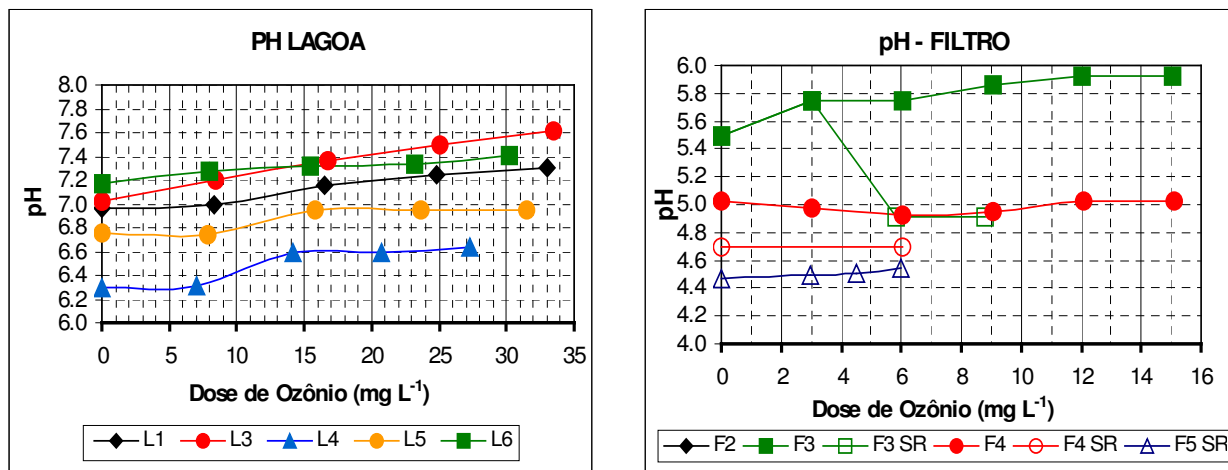


Figura 5.45 Variação do pH: efluentes da lagoa e do filtro

5.11.2 Tempo de Contato

Como ocorreu para a inativação de coliformes, o tempo de contato também não exerceu influência sobre as características físico-químicas dos efluentes tratados. Mais uma vez, quando ocorreu variação em determinada característica, esta ocorreu logo no primeiro tempo de contato testado, ou seja, no menor tempo (figuras 5.46 a 5.52).

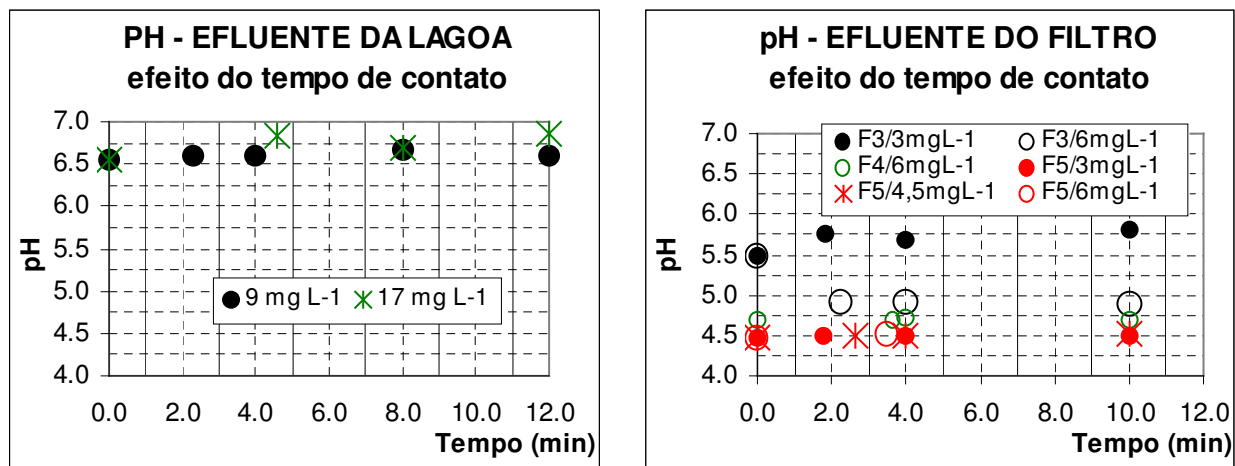


Figura 5.46 Variação do pH em função do tempo de contato com o ozônio

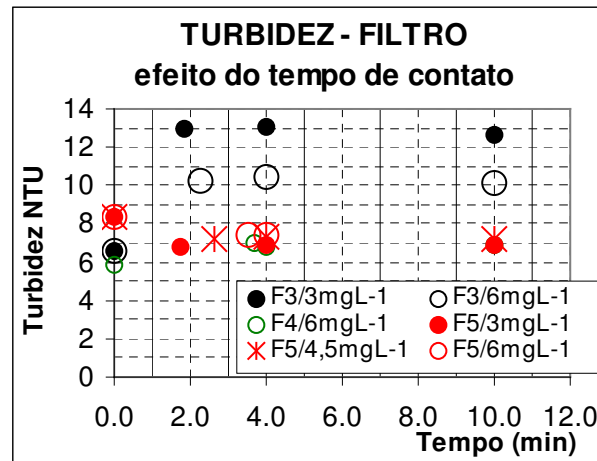
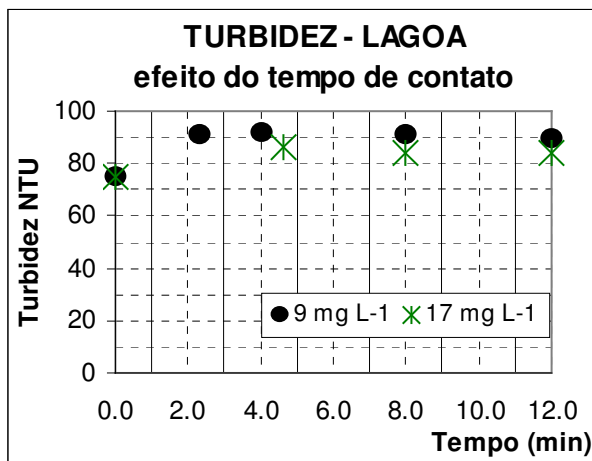


Figura 5.47 Variação da turbidez em função do tempo de contato com o ozônio

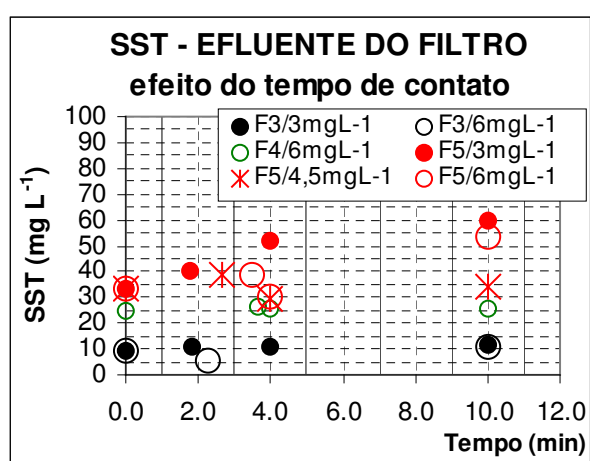
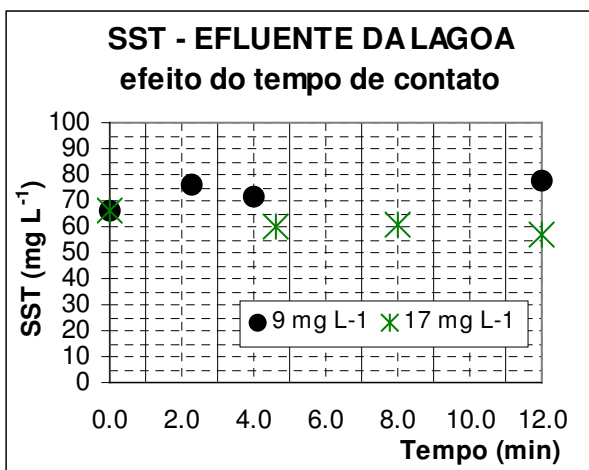


Figura 5.48 Variação dos sólidos em suspensão em função do tempo de contato

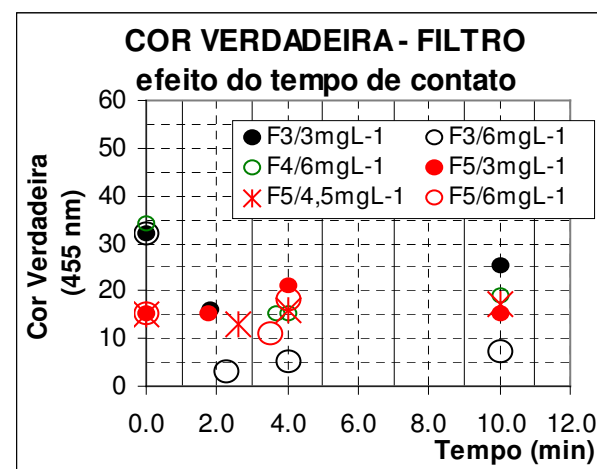
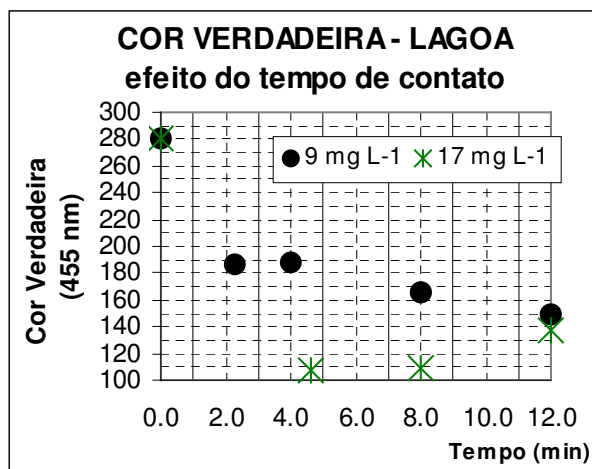


Figura 5.49 Variação da cor verdadeira em função do tempo de contato com o ozônio

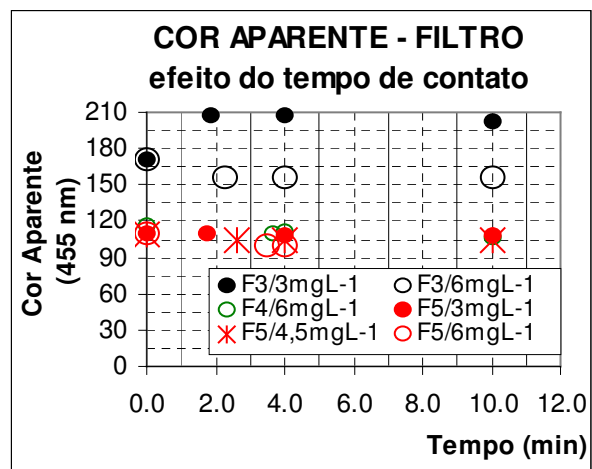
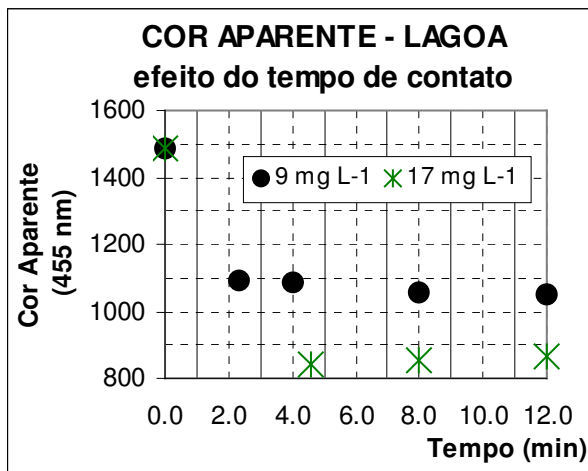


Figura 5.50 Variação da cor aparente em função do tempo de contato com o ozônio

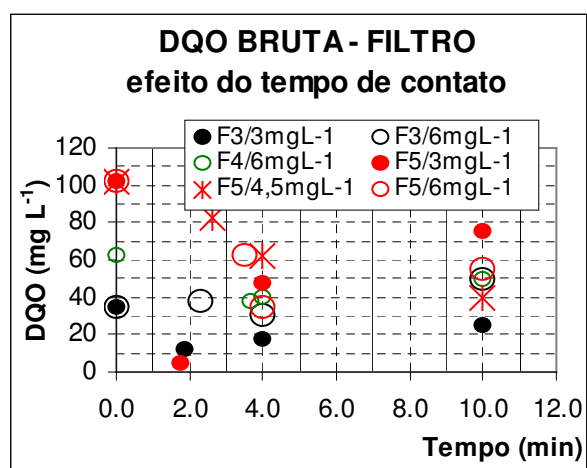
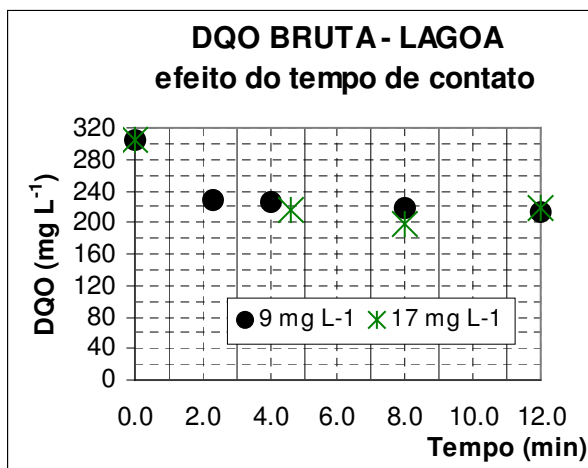


Figura 5.51 Variação da DQO total em função do tempo de contato com o ozônio

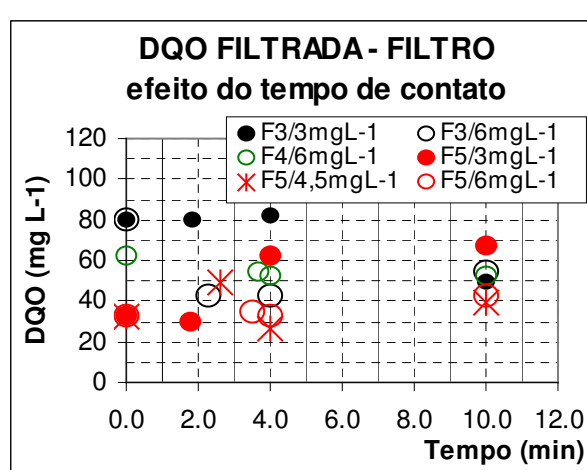
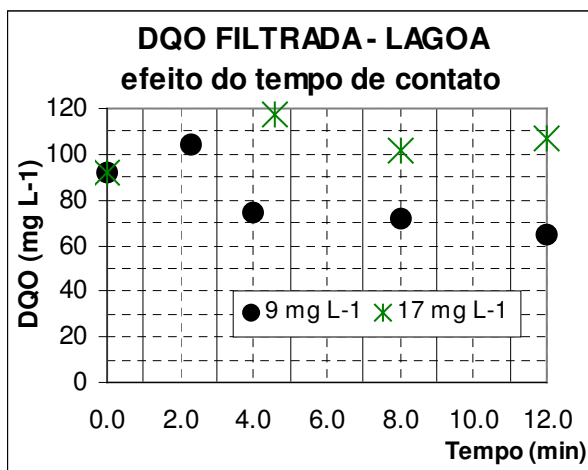


Figura 5.52 Variação da DQO filtrada em função do tempo de contato com o ozônio

6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

- 1) Doses de ozônio entre 8 e 21 mg L⁻¹ foram necessárias para a adequação dos efluentes de lagoa anaeróbia aos padrões estabelecidos pela OMS (1989) para reúso agrícola. Efluentes dos filtros de areia atingiram os padrões com doses de até 4 mg L⁻¹.
- 2) A grande variabilidade entre as doses de ozônio requeridas para desinfecção dos efluentes da lagoa deveu-se à variação nas suas características físicas e químicas.
- 3) A eficiência da inativação de coliformes totais e *E. coli* não foi influenciada pelo tempo de contato entre o ozônio e os efluentes, devido à grande reatividade deste desinfetante. Tempos de contato maiores que 2 ou 4 minutos não resultaram em nenhuma inativação adicional.
- 4) Dada a independência da desinfecção com ozônio em relação ao tempo de contato, os reatores de desinfecção podem ser projetados com uma única câmara de contato, em configuração tubular, com fluxo gasoso ascendente, de forma a promover transferência de massa eficiente entre a corrente gasosa de desinfetante e o esgoto.

- 5) Cor verdadeira e aparente revelaram-se como as principais competidoras pelas reações de oxidação promovidas pelo ozônio e exerceram demanda pelo desinfetante de forma mais ou menos prioritária ao início da inativação de microrganismos.
- 6) Foi encontrada correlação exponencial positiva, com $R^2 > 90\%$, entre a cor verdadeira do efluente da lagoa - que variou entre 169 e 532 uc - e a demanda imediata de ozônio, com valores de 6,1 a 12,0 mg L⁻¹.
- 7) A curva de correlação entre cor verdadeira e demanda de ozônio exercida pelo efluente da lagoa permitiu prever a dose total requerida para desinfecção, dado que até 9 mg L⁻¹ de ozônio, além da dose empregada para abatimento da cor, foram suficientes para atingir os padrões estabelecidos pela OMS (1989).
- 8) Os efluentes dos filtros de areia, devido ao seu maior grau de estabilização em relação aos efluentes da lagoa, exerceram baixa demanda de ozônio, entre 1,2 e 4,6 mg L⁻¹, previamente à inativação de *E. coli*.
- 9) Para os efluentes dos filtros de areia, foi possível estabelecer correlação logarítmica, com $R^2 > 97\%$, entre a inclinação das curvas de resposta de *E. coli* à dose de ozônio e a concentração de sólidos em suspensão, o que confirma a atuação dos sólidos como barreira à desinfecção.
- 10) Para os efluentes de filtro de areia, o desempenho da desinfecção foi sensivelmente maior quando o ozônio foi aplicado de forma direta que quando foi aplicado com recirculação, o que não se observou para os efluentes da lagoa.
- 11) O ozônio não promoveu alteração significativa nas características físicas e químicas dos efluentes do filtro e nem mesmo abatimento da cor, que já havida sido removida por processo biológico aeróbio.

12) O reator piloto de fluxo pistonado e escoamento em contracorrente, e o dispositivo difusor de ozônio utilizados, permitiram atingir eficiência de transferência de ozônio à fase líquida, em geral, acima de 95 %. Eficiências abaixo deste valor foram atribuídas à falta de manutenção do sistema difusor de ozônio.

13) Recomenda-se que o elemento difusor poroso seja limpo em intervalos regulares tanto mais freqüentes quanto pior for a qualidade do efluente em operação.

14) O método de Hoffman, Pons e Janer modificado, baseado contagem de organismos patogênicos em microscópio, não permitiu avaliar a eficiência de desinfecção com ozônio contra helmintos e protozoários, pois as doses necessárias à inativação não resultam, em geral, em qualquer alteração visível na estrutura desses organismos.

15) Recomenda-se a trabalhos futuros que adotem metodologia para determinação de helmintos e protozoários que permita determinar a viabilidade dos organismos.

16) Entre todas as características físicas e químicas avaliadas, a aplicação de ozônio provocou variação estatisticamente significativa apenas nas características de cor verdadeira e a cor aparente dos efluentes da lagoa, que tiveram remoção média de 75,8 % e 51,8 %, respectivamente.

17) O tempo de contato entre o esgoto e o desinfetante não interferiu eficiência de remoção de cor ou qualquer outra característica dos efluentes desinfetados.

18) Para ambos os efluentes, as doses de ozônio aplicadas não produziram alteração na DQO, indicando que o desinfetante não promoveu degradação química da matéria orgânica. Sólidos em suspensão, turbidez, alcalinidade e pH também não sofreram alterações significativas como consequência da ozonização.

19) Sugere-se a estudos posteriores que avaliem os subprodutos formados e as possíveis toxicidade e mutagenicidade decorrentes da ozonização desses efluentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR13969 – *Tanques sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto, construção e operação*. 60. ABNT – São Paulo, 1997.

ANA – Agência Nacional das Águas. Secretaria de Recursos Hídricos. *Plano Nacional de Recursos Hídricos. Documento Base de Referência*. Revisão 01. Abril, 2003.

AYERES, M.; AYRES JR, M.; AYRES, D. L. & dos SANTOS, A. S. *Bioestat 3.0 – Aplicações Estatísticas nas Áreas das Ciências Biológicas e Médicas*. Belém: Sociedade Civil Mamirauá, Brasília CNPq, 2003. xii, 290p.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. *Química analítica quantitativa elementar*. 2ª Ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1979. Cap. 8, p. 196-202.

BANCROFT, K.; CHROSTOWSKI, P.; WRIGHT, R.L.; SUFFET, I.H. Ozonation and oxidation competition values: relationship to disinfection and microorganisms regrowth. *Water Research*. 18 (4): 473-478. 1984.

BASSANI, L. *Desinfecção de efluente sanitário por ozônio: parâmetros operacionais e avaliação econômica*. 2003. 111f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BASSANI, L.; HASSEMER, M. E. ; DAMÁSIO, D.L. LAPOLLI, F.R. Desinfecção de efluentes domésticos pela ozonização. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de engenharia Sanitária e Ambiental, VI, 2002, Vitória. CD-Rom.

BRADY, J.E.; HUMISTON, G.E. Química Geral. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 1981.

CAMEL, V. BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research*. 32 (11): 3208-3222. 1998.

CEC - Council of the European Communities. Council Directive of 8 December 1975 Concerning the Quality of Bathing Water (76/160/EEC). <http://europa.eu.int/water/water-bathing/directiv.html>, acessado em 09/09/2004 às 00:53 hs.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Norma L5.550, Helminthos e Protozoários Patogênicos: Contagem de Ovos e Cistos em Amostras Ambientais. São Paulo: CETESB, 1989. p.: 1 – 22;

CHICK, H. Investigation of the laws of disinfection. *Journal of Hygiene*. 8: 92. 1908.

CHURCHLEY, J. H. Ozone for dye waste color removal – four years operation at Leek STW. *Ozone Science and Engineering*. 20 (2): 111-120. 1998.

CONAMA. *Resolução número 20/86*. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, 1986.

CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; FEIJÓ DE FIGUEIREDO, R.; NATALIN JÚNIOR, O.; PACKER, A. P. C. & BROZELE, S. T. Remoção natural de patógenos no sistema de pós-tratamento por escoamento superficial no solo. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, VI, 2002, Vitória. 5 p. CD-Rom.

COSTA, H.S. *Estudo do comportamento do processo de ozonização como pós-tratamento de efluentes de sistemas de tratamento anaeróbio de águas residuárias domiciliares*. 2003. 295f. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos.

CRAIK, S.A; SMITH, W.D.; CHANDRAKANTH, M.; BELOSEVIC, M. Effect of turbulent gas-liquid contact in a static mixer on *Cryptosporidium parvum* oocysts inactivation by ozone. *Water Research*. 37: 3622-3631. 2003.

DANIEL, L.A. *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. 1ª ed. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001. 155 p.

DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. v. 1. ABES, 1993.

DOE. Washington State Department of Ecology. *Criteria for Sewage Works Design*.. In: Water Quality Program, Estados Unidos, 1998.

DUGUET, J.-P. Efficacité des traitements de potabilisation vis-à-vis de la microbiologie de la ressource: recommandations et conclusions. *TSM*. 3: 237-239. 1995.

DYER-SMITH, J.P.H. The role of ozone in the recycling/reuse of industrial and municipal wastewaters. In: Proceedings of the 13th World Congress, Kyoto, Japan, International Ozone Association: Stamford, Connecticut. 1: 241-246. 1997.

EATON et al. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. AWWA/APHA/WEF, 20 ed. 2000.

EMERICK, R.W.; LOGE, F.; WILLIAMS, C.; DARBY, J.L. Impact of particles with embedded coliform bacteria on UV disinfection. In: Proc. WEFTEC'98. 6: 519-530, 1998, Orlando.

EVANS, F. L. *Ozone in water and wastewater treatment*. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. Ann Arbor Science Publisher Inc. 1972. p. 179.

FACILE, N.; BARBEAU, B.; PRÉVOST, M. KOUDJONOU, B. Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for giardia and cryptosporidium inactivation by ozone. *Water Research*. 34(12): 3238-3246. 2000.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/>, acessado em 15 out 2002.

FAROOQ, S.; CHIAN, E.S.K.; ENGELBRECHT, R.S. Basic concepts in disinfection with ozone. *Jour. WPCF*. 49: 1818-1831. 1977.

FEACHEN, R.G.; BRADLEY, D.J.; GARELICK, H.; MARA, D.D. *Sanitation and disease: health aspects of excreta and wastewater management*. Publicado para o Banco Mundial. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1983.

FINCH, G.R.; SMITH, D.W. Ozone dose-response of *Escherichia coli* in activated sludge effluent. *Water Research*. 23: 1017-1025. 1989.

GEHR, R.; WAGNER, M.; VEERASUBRAMNIAN, P. PAYMENT, P. Disinfection efficiency of paracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research*. 37: 4573-4586. 2003.

GLAZE, W.H.; Kang, J.W. Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE: Laboratory Studies. *J. AWWA*. 88(5):57- 63. 1988.

GONÇALVES, R.F. *Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas. Aplicação para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia*. ABES, RiMa, 2003. 438 p.

HUNT, N. K.; MARIÑAS, B.J. Kinetics of *Escherichia coli* inactivation with ozone. *Water Research*. 31 (6): 1355-62. 1997.

HUNT, N.K. ; MARIÑAS, B.J. Inactivation of *Escherichia coli* with ozone: chemical and inactivation kinetics. *Water Research*. 33 (11): 2633-2641. 1999.

ICWE (1992). International Conference on Water and the Environment: development issues for the 21st century, 26-31 January 1992, Dublin, Ireland. ICWE Secretariat, WMO, Geneva, Switzerland.

IGLESIAS, S.C. *Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone*. 2002. 322f. Tese de Doutorado. (Doutorado em Engenharia Química) Universidade de Barcelona, Barcelona.

ISHIZAKI, K.; SAWADAISHI, K.; MIURA, K.; SHINRIKI, N. Effect of ozone on plasmid DNA of *Escherichia coli* in situ. *Water Research*. 21 (7): 823-827. 1987.

JANEX, M.L.; SAVOYE, P.; LAINE, J.M. ; LAZAROVA, V. Ozonation as a wastewater disinfection process to meet reuse standards. In Proceedings of the 14th World Congress, Dearborn, Michigan: International Ozone Association: Stanford, Connecticut, v.1. p.81-91. 1999.

KANEGAE, A.P. *Remoção de helmintos e protozoários em sistema de tratamento filtro anaeróbio-filtro de areia visando uso agrícola*. 2005. XXXF. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

KOLTUNSKI, E.; PLUMRIDGE, J. Ozone as a disinfecting agent in the reuse of wastewater. Publicação de Ozonia Ltd. Duebendorf, Switzerland. 2000.

LABATIUK, C. W.; BELOSEVIC, M.; FINCH, G.R. Factor influencing the infectivity of *Giardia muris* cysts following ozone inactivation in laboratory and natural waters. *Water Research*. 26: 733-743. 1992.

LABATIUK, C. W.; BELOSEVIC, M.; FINCH, G.R. Inactivation of *Giardia muris* using ozone and ozone-hydrogen peroxide. *Ozone Science Engineering*. 16: 67-78. 1994.

LANGLAIS, B.; LEGUBE, B.; BEUFFE, H.; DORE, M. Study of the nature of the by-products formed and the risks of toxicity when disinfecting a secondary effluent with ozone. *Water Science and Technology*. 25 (12): 135-143. 1992.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D. R. *Ozone in water treatment: application and engineering*. American Water Works Association Research Foundation. Lewis Publishers, INC. 1991.

LAROCQUE, R. Ozone applications in Canada – a state of the art review. *Ozone Science and Engineering*. 21: 119-125. 1999.

LARSON, M.A.; MARIÑAS, B.J. Inactivation of *Bacillus subtilis* spores with ozone and monochloramine. *Water Research*. 37: 833-844. 2003.

LAZAROVA, V.; JANEX, M.L.; FIKSDAL, L.; OBERG, C.; BARCINA, I.; POMMEPUY, M. Advanced wastewater disinfection technologies: short and long term efficiency. *Water Science & Technology*. 38 (12): 109-117. 1998.

LEZCANO, I.; REY, R.P.; GUTIÉRREZ, C.B. SÁNCHEZ, E. Ozone inactivation of *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Shigella sonnei* and *Salmonella typhimurium* in water. *Ozone Science and Engineering*. 21: 293-300. 1999.

LIBERTI, L.; LOPEZ A.; NOTARNICOLA, M.; BARNEA, N.; PEDAHZUR, R.; FATTAL, B. Comparison of advanced disinfecting methods for municipal wastewater reuse in agriculture. *Water Science and Technology*. 42 (1-2): 215-220. 2000.

LIBERTI, L.; NOTARNICOLA, M. LOPEZ A.; CAMPANARO, V. Ozone disinfection for municipal wastewater reuse in agriculture. In Proceedings of the 14th World Congress, Dearborn, Michigan; International Ozone Association. Stamford, Connecticut: v. 1, p 65-79. 1999.

MARIÑAS, B.J.; RENNECKER, J. L. TEEFY, S.; RICE, E.W. Assessing ozone disinfection with nonbiological surrogates. *American Water Works Association Journal*. 91 (9): 79. 1999.

MATSUMOTO, N.; WATANABE, K. Footprints and future steps of ozone applications in Japan. *Ozone Science and Engineering*. 21: 127-138. 1999.

Ministério da Saúde/Funasa/CENEPI - Sistema de Informações sobre Mortalidade – SIM. 2000.

Ministério da Saúde/SE/Datasus - Sistema de Informações Hospitalares do SUS - SIH/SUS. 2000.

MONARCA, S. et al. The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater. *Water Research*. 34 (17): 4261 – 4269. 2000.

MORRILL, A.B. Sedimentation basin research and design. *Journal American Water Works Association*. 24: 1442. 1932.

NEVES, D.P. *Parasitologia Humana*. 10^a edição. São Paulo: Editora Atheneu, 2004.

NOUR, E.A.A. et al. Estudo hidrodinâmico de um filtro anaeróbio utilizando o bambu como meio suporte. In: CAMPOS, J.R.C. *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Coletânea de trabalhos técnicos. 1 ed. São Carlos, 2000.

OMS. Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture. Geneva, 1989.

OWENS, J.H. et. al. Pilot-scale ozone inactivation of *Cryptosporidium* and other microorganisms in natural water. *Ozone Science and Engineering*. 22: 501-517. 2000.

PARASKEVA, P.; GRAHAM, N. Ozonation of municipal wastewater effluents. *Water Environment Research*. 74 (6): 569-81. 2002.

PARASKEVA, P.; LAMBERT, D.S.; GRAHAM, N.J.D. Preliminary results of the ozonation of secondary municipal effluent. In Proceedings of the 13th World Congress, Kyoto, Japan: International Ozone Association. Stamford, Connecticut, v. 1, p. 217-222. 1997.

PRADOS, M. et al. Hydroxyl radical oxidation processes for the removal of triazine from natural water. *Ozone Science and Engineering*. 17: 183-194. 1995.

REBRUN, M.; ARGMAN, Y. Evaluation of hydraulic efficiency of sedimentation basin, *ASCE Journal of Sanitary Engineering*. 91 (5): 37-45. 1965.

RENNECKER, J. ; MARINÃS, B.J. ; OWENS, J.H. ; RICE, E.W. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocist with ozone. *Water Research*. 33 (11): 2481–88. 1998.

RICHARDSON, J. F. & PEACOCK D. G. *Chemical Engineering: Chemical and biochemical reactors and process control*, V. 3. 3ª Edição. Inglaterra: Pergamon, 1994.

ROBSON, C. M.; RICE R. G. Wastewater ozonation in the USA – history and current status - 1989. *Ozone Science and Engineering*. 13 (1): 23-40. 1991.

Rook, J.J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Wat. Treat. Examin.* 23: 234–244. 1974.

ROSE, J.B.; HUFFMAN, D.E.; GENNACCARO, A. Risk and control of waterborne cryptosporidiosis. *FEMS Microbiology Reviews*. 26: 113-126. 2002.

SAVOYE, P. JANEX M.L., LAZAROVA, V. Wastewater disinfection by low-pressure UV and ozone: a design approach based on water quality. *Water Science & Technology*. 43 (10): 163-171. 2001.

SCOTT, D. B. M. & LESHER, E. C. Effect of ozone on survival and permeability of *Escherichia coli*. *Journal of Bacteriology*. 85: 567-576. 1963.

SEVIMLI, M.F.; SARIKAYA, H.Z.; YAZGAN, M.S. A new approach to determine the practical ozone dose for color removal from textile wastewater. *Ozone Science and Engineering*. 25: 137-143. 2003.

STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16: 676-681. 1982.

STEFANUTTI, R.; PACKER, A. P.; CORAUCCI FILHO, B.; MATTIAZZO, M. E.; FIGUEIREDO, R. F. Accumulation of metals in the soil of an overland wastewater treatment system. *Journal of Environmental Monitoring JEM*: 4 (6): 967-971. 2002.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. *Wastewater engineering, treatment and reuse*. 4th ed./revised. Nova Iorque: Metcalf & Eddy Inc. McGraw-Hill. 2003. p. 1819.

TONETTI, A. *Pós-Tratamento de efluente anaeróbio por filtros de areia*. 2004. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TYRRELL, S.; RIPPEY, S.R.; WATKINS, W.D. Inactivation of bacterial and viral indicators in secondary sewage effluents using chlorine and ozone. *Water Research*. 29 (11): 2483-2490. 1995.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Alternative Disinfectants and oxidants guidance manual*. 1999.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Design manual: municipal wastewater disinfection*. Cincinnati, OH. EPA-625/1-86/021. 1986.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Ozone Disinfection. Wastewater Technology Fact Sheet. Office of Water, Washington, DC. EPA/832/F-99/063. 1999.

UNEP. United Nations Environment Programme. GEO 2000 - Global Environment Outlook 2000. Londres, UK. 1999.

VENOSA, A.D. et al. Comparative efficiencies of ozone utilization and microorganism reduction in different ozone contactors. In A. D. Venosa (ed.) *Progress in Wastewater Disinfection Technology*, USEPA, epa-600/9-79-018, Municipal Environment Research Laboratory, Cincinnati, OH. 1979.

VOLK, C.; RENNER, C.; RROCHE, P. PAILLARD, H. ; JORET, J.C. Effects of ozone on the production of biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) during water treatment. *Ozone Science and Engineering*. 15 (5): 389-404. 1993.

VON SPERLING, M. Associação entre a legislação brasileira de qualidade da água e a seleção de processos de tratamento de esgotos. In Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 3, n. 2, 1998.

VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. V. 1. 2ª ed. Minas Gerais: Depto de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1996, 243 p.

WATSON, H.E. A note on the variation of the rate of disinfection with change in the concentration of the disinfectant. *Journal of Hygiene*. 8. Inglaterra, 1908.

WHITE, J. C. *Handbook of chlorination and Alternative Disinfectants*. 4ª ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons INC. 1999. 1569p.

WICKRAMANAYAKE, G.B. et al., Inactivation of *Naegleria* and *Giardia* Cysts in Water by Ozonation. *Jour WPCF*. 56 (8): 983-988. 1984.

WOJTENKO, Izabela. Challenges of Combined Sewer Overflow Disinfection by Ultraviolet Light Irradiation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 31(3):223-239. 2001.

XU, P et al. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research*. 36: 1043-1055. 2002.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Evaluation of parameter estimation methods for ozone disinfection kinetics. *Water Research*. 29: 679-686. 1995.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observations using a 2D laser particle dynamics analyzer. *Water Research*. 34 (3): 909-921. 2000.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. *Water Sci. Tch.* 35 (2-3): 251-259. 1997.

ZOUNGRANA, C.J.O.; DESJARDINS, R.; PRÉVOST, M. Influence de la reminéralisation sur l'évolution de la biodégradabilité de la matière organique naturelle au cours de l'ozonation. *Water Research*. 32 (6):, 1743-1752. 1998.