

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

THIAGO CASTANHO PEREIRA

**DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E INATIVAÇÃO DE
COLIFORMES TOTAIS EM EFLUENTE ANAERÓBIO POR
OZONIZAÇÃO EM REATOR *AIR-LIFT***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2017**

THIAGO CASTANHO PEREIRA

**DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E INATIVAÇÃO DE
COLIFORMES TOTAIS EM EFLUENTE ANAERÓBIO POR
OZONIZAÇÃO EM REATOR *AIR-LIFT***

Trabalho de Conclusão do Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Bacharelado em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Karina Querne de Carvalho Passig

CURITIBA
2017

THIAGO CASTANHO PEREIRA

**DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E INATIVAÇÃO DE
COLIFORMES TOTAIS EM EFLUENTE ANAERÓBIO POR OZONIZAÇÃO
EM REATOR *AIR-LIFT***

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Cláudia Regina Xavier
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – Profa. Dra. Lucila Adriani Coral
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientador – Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 11 de dezembro de 2017.

Agradecimento

Primeiramente gostaria de agradecer ao Criador, por ter me concedido sabedoria, perseverança e força, características imprescindíveis para hoje eu estar aqui. Agradeço a meus pais, por todo o esforço, carinho e dedicação em todos esses anos de vida. E principalmente agradeço ao meu pai pela ajuda em montar o reator que utilizei nesse trabalho.

Aos Profs Karina e Fernando por terem me acolhido como orientado, amigo, e como quase um membro da família. Sou grato a vocês e a Deus por essa oportunidade de poder trabalhar junto com vocês. Agradeço toda a orientação, amizade, churrascos, alegrias e até as lágrimas.

Ao Guilherme por todo o carinho, amor e companheirismo. Por me incentivar nas minhas ideias malucas, me acalmar quando eu estava desesperado, compartilhar as alegrias e sempre revisar meus textos em inglês.

Aos meus amigos de graduação, que vou lembrar para sempre com carinho. Especialmente a Thaineh, que é um presente na minha vida, sempre me acalmando, aconselhando e mostrando que a nossa amizade é para a vida toda. A Paola por ser minha melhor amiga, que sempre está aqui para falar coisas engraçadas, rir e chorar. Ao Juliano, por todos esses anos de amizade, por estar junto em todos os momentos, por dar conselhos e risadas.

Aos meus queridos colegas de laboratório, por fazer os meus dias mais engraçados, felizes e divertidos: Mateus, Izadora, Thayse, Patel, Gabriela, Jéssica, Mariana, Mayara, Aldria, Aline, Augusto, Juliene, Lucas, Leonardo, Matheus, Gilmara, Marcela, Daiane e o rato. Agradeço a toda a ajuda, risadas, cafés, lanches na sala de estudos e pelos churrascos.

Agradeço a Dra. Rúbia Camila Ronqui Botinni, por realizar as análises de COT no Lamac. Ao Dr. Rafael Duarte Kramer, pelo auxílio com as matrizes de emissão e excitação.

Não posso deixar de agradecer a vários professores que me inspiraram nesses anos de faculdade, em especial a Prof^a Dayane Mey Reis que foi minha primeira inspiração a seguir a carreira acadêmica. Agradeço aos Profs: Luiz Fernando Nunes, Marcela Mohallem Oliveira, Luiz Alberto Pavelski, Lucila Adriani Coral, Gisele Maria Maciel, Cláudia Regina Xavier, Júlio César Rodrigues de Azevedo, Paula Cristina Rodrigues, Adriane Martins de Freitas, Érika Pereira Félix e Valma Barbosa.

“Toda pessoa deveria ser aplaudida de pé pelo menos uma vez na vida,
porque todos nós vencemos o mundo”

(RJ Palacio - O Extraordinário)

RESUMO

PEREIRA, Thiago Castanho. **Degradação de matéria orgânica e inativação de coliformes totais em efluente anaeróbico por ozonização em reator *Air-lift***. 84f. Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

O tratamento de esgotos sanitários é um assunto de extrema importância, visto que no Brasil, somente 40,8% do esgoto gerado é tratado de forma adequada. No Brasil cerca de 80% das ETEs utilizam a digestão anaeróbia para o tratamento dos esgotos, e somente 21,8% das ETEs possuem sistemas de destruição de patógenos. De tal forma, processos de ozonização podem ser implementados para realizar o pós tratamento e desinfecção de efluentes anaeróbios. Porém uma das limitações do processo é a transferência de massa do ozônio na interface gás-líquido. A substituição de reatores de coluna de bolhas por reatores air-lift trazem melhoras significativas na transferência de massa. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de ozonização de esgoto sanitário anaeróbico, em reator *air-lift*, tendo como variáveis resposta a degradação de matéria orgânica e inativação de coliformes totais. Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizado um delineamento de composto central rotacional (DCCR), utilizando o pH e tempo de contato como fatores. Foram realizados ensaios em pH 4, 4,9, 7; 9,1 e 10; e tempos de contato variando entre 15 a 60 minutos. A degradação de matéria orgânica foi verificada através das análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT) e espectroscopia no UV-Vis e Fluorescência. A inativação de coliformes totais e *Escherichia coli* foi analisada através da realização de culturas em substrato cromogênico e contagem do número mais provável (NMP), pelo método *Colilert® Quanti-Tray®*. Os experimentos demonstraram uma maior eficiência de remoção de matéria orgânica em pH 9,1 em um tempo de contato de 56 minutos, alcançando 54% de remoção em termos de DQO. Foi observado a degradação de matéria orgânica aromática, através de espectros de varredura no UV-Vis e matrizes de emissão e excitação utilizando espectroscopia de fluorescência. A transferência de massa do ozônio para o meio líquido obteve uma média de 90%, com um máximo de 95% nos ensaios em pH 4. A inativação de coliformes totais alcançou uma eficiência de 99,7% representando uma diminuição de 2,5 unidades logarítmicas. A remoção de *E. coli* apresentou uma eficiência de 99,7%, com uma diminuição de 2,3 unidades logarítmicas. Dessa maneira foi possível verificar a eficiência do reator air-lift na transferência de massa e a eficiência da ozonização na remoção de matéria orgânica, compostos aromáticos e inativação de bactérias.

Palavras-chave: Tratamento de esgotos, Ozônio, Fluorescência, DCCR.

PEREIRA, Thiago Castanho. **Degradation of organic matter and inactivation of total coliforms in anaerobic effluent by ozonation in an Air-lift reactor.** 80p. Undergraduate thesis. Bachelor of Chemistry. Paraná Federal University of Technology. Curitiba, 2017.

The treatment of sanitary sewage is a matter of extreme importance due that in Brazil, only 40.8% of the sewage generated is adequately treated. In Brazil about 80% of the WWTPs use anaerobic digestion for the treatment of sewage, and only 21.8% of the WWTPs have pathogen disinfection systems. Thus, ozonation processes can be implemented to carry out the post-treatment and disinfection of anaerobic effluents. However, one of the limitations of the process is the mass transfer of the ozone at the gas-liquid interface. Replacement of bubble column reactors by air-lift reactors brings significant improvements in mass transfer. The present work had as objective to evaluate the ozonation process of anaerobic effluent, having as response variables the degradation of organic matter and inactivation of total coliforms. For the development of this paper, a central rotational compound design (DCCR) was used, using pH and time of contact as factors. Tests were carried out at pH 4; 4.9; 7; 9.1 and 10; and contact times ranging from 15 to 60 minutes. The degradation of organic matter was verified through Chemical Oxygen Demand (COD), Total Organic Carbon (TOC) and UV-Vis and Fluorescence spectroscopy. The inactivation of total coliforms and *Escherichia coli* was analyzed by performing cultures on chromogenic substrate and counting the most probable number (MPN) by the Colilert® Quanti-Tray® method. The experiments demonstrated a higher organic matter removal efficiency at pH 9.1 at a contact time of 56 minutes, achieving a 54% removal in terms of COD. The degradation of aromatic organic matter was observed through UV-Vis scanning spectra and emission and excitation matrices using fluorescence spectroscopy. The mass transfer of the ozone to the liquid medium obtained an average of 90%, with a maximum of 95% in the tests at pH 4. The inactivation of total coliforms reached an efficiency of 99.7% representing a decrease of 2.5 log units. The removal of *E. coli* showed an efficiency of 99.7%, with a decrease of 2.3 log units. In this way, it was possible to verify the efficiency of the air-lift reactor in the mass transfer and the efficiency of the ozonation in the removal of organic matter, aromatic compounds, and inactivation of bacteria.

Key Words: Wastewater treatment, Ozone, Fluorescence, CCRD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estruturas de ressonância eletrônica do ozônio.....	16
Figura 2	Gráfico da solubilidade do ozônio e tempo de meia vida em soluções aquosas, em função da temperatura.....	17
Figura 3	Mecanismos reacionais possíveis para a reação de ozonização de efluentes.....	18
Figura 4	Estruturas moleculares de aminoácidos. (a) Triptofano, (b) Tirosina, (c) Fenilalanina.....	23
Figura 5	Configurações de reatores air-lift (a) com recirculação externa, (b) com recirculação interna.....	27
Figura 6	Resumo do procedimento experimental realizado no presente trabalho.....	29
Figura 7	Aparato experimental para processo do sistema de ozonização.....	31
Figura 8	Concentrações de ozônio gerado, residual, aplicado e respectiva transferência de massa ao longo do experimento....	39
Figura 9	Variação no (a) pH e condutividade, (b) turbidez do efluente ao longo do experimento.....	40
Figura 10	Comportamento da matéria orgânica ao longo do experimento em termos de (a) DQO e (b) Carbono orgânico total e SUVA ₂₅₄	40
Figura 11	Variação nas concentrações de nitrito, nitrogênio amoniacal (Namon) e nitrogênio total Kjeldahl (NTK) ao longo do experimento.....	41
Figura 12	Variação na concentração de fosfatos totais, inorgânicos e inorgânicos, durante o experimento.....	42
Figura 13	Concentrações de ozônio gerado, aplicado, residual e respectiva porcentagem de transferência de massa, em (a) pH 4; (b) pH 4,9; (c) pH 7; (d) pH 9,1 e (e) pH 10.....	45
Figura 14	Variação do pH do efluente durante o processo de ozonização.....	46
Figura 15	Comportamento da condutividade do efluente tratado durante os experimentos realizados.....	47
Figura 16	Comportamento da turbidez do efluente tratado durante os experimentos realizados.....	48
Figura 17	Variação nas concentrações de matéria orgânica em termos de DQOb nos experimentos realizados.....	49
Figura 18	Representação gráfica da eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQOb nos experimentos realizados....	49
Figura 19	Variação nas concentrações de matéria orgânica em termos de DQOf nos experimentos realizados.....	50
Figura 20	Representação gráfica da eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQOf nos experimentos realizados.....	50
Figura 21	Variação nas concentrações de matéria orgânica em termos de TOC nos experimentos realizados.....	53
Figura 22	MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 4 com (a) 0 minutos, (b) 38 minutos de tempo de contato.....	54

Figura 23	MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 4,9 com (a) 0 minutos, (b) 22 minutos, (c) 53 minutos de tempo de contato.....	54
Figura 24	MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 7 com (a) 0 minutos, (b) 15 minutos (c) 38 minutos e (d) 60 minutos de tempo de contato.....	55
Figura 25	MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 9,1 com (a) 0 minutos, (b) 53 minutos de tempo de contato.....	55
Figura 26	MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 10 com (a) 0 minutos, (b) 38 minutos de tempo de contato.....	56
Figura 27	Espectros UV-Vis das amostras coletadas nos diversos experimentos, onde (a) pH 4; (b) pH 4,9; (c) pH 7; (d) pH 9,1 e (e) pH 10.....	57
Figura 28	Gráfico de Pareto para os fatores e interações, e respectivos efeitos.....	60
Figura 29	Gráfico da normalidade dos resíduos em função do valor normal esperado.....	61
Figura 30	Representação gráfica dos resíduos em função do número de ensaios.....	
Figura 31	Gráfico da superfície de resposta para a eficiência de degradação de matéria orgânica em termos de DQOf em função do tempo de contato.....	62
Figura 32	Representação gráfica das curvas de nível para a eficiência de degradação de matéria orgânica em termos de DQOf em função do tempo de contato	63
Figura 33	Desejabilidade do planejamento estatístico para a remoção de matéria orgânica em termos de DQOf.....	64
Figura 34	Cinética de primeira ordem para a degradação de matéria orgânica em termos de DQOf.....	67
Figura 35	Variação na absorbância em 254 nm das amostras coletadas ao longo do experimento.....	67
Figura 36	MEE das amostras de efluente no ensaio em (a) 0 , (b) 11, (c) 21, (d) 32, (e) 42 e (f) 53 minutos de ensaio.....	68
Figura 37	Resultados positivos e negativos para (a) Coliformes totais e (b) <i>Escherichia coli</i>	69
Figura 38	Comportamento da inativação de coliformes totais, durante o experimento.....	70
Figura 39	Comportamento da inativação de E. coli, durante o experimento.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Informações sobre a degradação de matéria orgânica, em termos de DQO em processos de ozonização, e suas respectivas referências.....	22
Tabela 2.	Estudos sobre a inativação de coliformes em processos de ozonização, e suas respectivas referências.....	26
Tabela 3.	Delineamento de composto central rotacional utilizado no experimento.....	30
Tabela 4.	Combinação dos fatores e descodificação dos ensaios realizados.....	30
Tabela 5.	Métodos de análises físico-químicas utilizados no experimento.....	34
Tabela 6.	Combinação das variáveis codificadas e descodificadas e respectivas variáveis resposta.....	59
Tabela 7.	Efeitos estimados para a remoção de matéria orgânica em termo de DQOf.....	59
Tabela 8.	Análise de variância e coeficientes de regressão para o modelo estatístico proposto.....	60
Tabela 9.	Cinética de degradação de matéria orgânica em termos de DQO para a condição ótima.....	65
Tabela 10.	Ajustes cinéticos dos dados coletados no experimento.....	66

Lista de abreviaturas

¹³ C	Isótopo Carbono 13
ALR	Reator <i>Air-lift</i>
COT	Carbono orgânico total
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
DCCR	Delineamento de composto central rotacional
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQOb	Demanda Química de Oxigênio em amostras brutas
DQOf	Demanda Química de Oxigênio em amostras filtradas
DST	Defined Substrate Technology
ETA	Estação de tratamento de águas
ETE	Estação de tratamento de esgotos
k	Constante cinética de reação
MEE	Matrizes de emissão e excitação
MUG	4-metilumbeliferil-β-D-glicuronídeo
Namon	Nitrogênio amoniacal
NMP	Número Mais Provável
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
ONPG	Ortonitrofenil-β-D-galactopiranosídeo
POA	Processos de oxidação avançados
r	Coeficiente de Pearson
R ²	Coeficiente de correlação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Siemens
SUVA ₂₅₄	Absorbância específica no ultravioleta em 254nm
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2. Objetivos específicos	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1. Ozônio.....	17
3.1.1. Descoberta e propriedades	17
3.1.2. Reações de Ozonólise.....	18
3.1.2.1. Fatores intervenientes.....	20
3.1.2.2. Matéria orgânica	22
3.1.2.3. Nitrogênio.....	24
3.1.2.4. Fósforo.....	25
3.1.2.5. Microrganismos.....	25
3.2. Reatores <i>Air-lift</i>.....	28
4. METODOLOGIA.....	30
4.1. Planejamento experimental.....	30
4.2. Aparato experimental.....	32
4.3. Análises físico-químicas	34
4.4. Análises espectroscópicas	36
4.4.1. Espectroscopia de Fluorescência	36
4.4.2. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível.....	37
4.5. Análises microbiológicas	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.2. Delineamento de composto central rotacional.....	44
5.2.1. Influência do pH e tempo de ozonização no tratamento	44
5.2.1.1. Geração de ozônio e transferência de massa.....	44
5.2.1.2. pH e Temperatura	47
5.2.1.3. Condutividade e Turbidez	48
5.2.1.4. Matéria orgânica	50
5.2.2. Determinação do modelo estatístico.....	59
5.2.3. Validação do método	64

5.3. Estudos cinéticos.....	66
5.3.1. Degradação de matéria orgânica.....	66
5.3.2. Inativação de coliformes fecais e <i>Escherichia coli</i>	70
6. CONCLUSÃO.....	73
REFERÊNCIAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de esgotos sanitários é um assunto que vem sendo cada vez mais estudado devido ao impacto ambiental gerado quando esgotos não tratados são descartados indevidamente em corpos receptores. Com o aumento da escassez de água potável é necessário um manejo apropriado dos recursos aquáticos. (AIYUK et al., 2006)

No Brasil, de todo o esgoto gerado, só 40,8% é tratado de forma adequada. Dentre os 5570 municípios, somente 1519 possuem estações de tratamento de efluentes. Das estações existentes, somente 21,8% possuem sistemas de desinfecção de esgotos sanitários (VON SPERLING, 2016).

No processo de tratamento de esgotos, operações unitárias são combinadas para a realização de processos denominados primários, secundários e terciários. O tratamento primário inclui processos preliminares de natureza química e física, como sedimentação e floculação. O tratamento secundário é composto por processos biológicos, que visam a remoção de matéria orgânica e nutrientes. No tratamento terciário é realizada a desinfecção e remoção de metais, com o propósito de converter o esgoto em uma água de boa qualidade para diversos usos. (GUPTA et al., 2012)

Desde a descoberta de suas propriedades físico-químicas, o ozônio vem sendo utilizado como um agente oxidante na purificação de águas, devido a sua grande capacidade bactericida. Werner Siemens, em 1889, propôs o primeiro sistema de tratamento de águas por ozônio em escala industrial, porém somente 10 anos depois a utilização do ozônio começou a ser observada em escala industrial.

Desde então é observado um grande interesse na utilização do ozônio como agente oxidante, como uma alternativa a utilização do cloro e seus derivados. Assim minimizando a produção de produtos de desinfecção tóxicos, como trihalometanos e outros organoclorados. (SILVA; JARDIM, 2006)

Em comparação com os vários estudos de ozonização em águas, poucos autores realizaram estudos em esgotos sanitários (BLATCHLEY et al., 2012; GAMAGE et al., 2013; PARASKEVA; GRAHAM, 2002; ZIMMERMANN et al., 2011).

Um dos fatores que limitam a aplicação do ozônio em escala industrial é o alto custo da geração de ozônio e a transferência de massa na fase gás-líquido. A taxa de transferência de massa depende da diferença entre a concentração de ozônio dissolvido e a concentração de equilíbrio do gás na interface gás-líquido. Fatores como pH, composição da matéria orgânica e condutividade do meio podem levar a diferentes níveis de coalescência das bolhas de ozônio. Um aumento na coalescência das bolhas formadas no interior do reator, leva a uma menor taxa de transferência de massa (WU; WANG, 2001; ZHANG et al., 2008).

A transferência de massa na interface gás-líquido pode ser aprimorada através da utilização de reatores air-lift, os quais possuem grande capacidade de mistura, aliado ao baixo esforço de cisalhamento (BEHIN et al., 2015).

Portanto, há necessidade de estudos sobre ozonização em matrizes complexas, como esgotos sanitários, e a melhoria na transferência de massa para o ozônio. De tal forma, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da ozonização de efluente sanitário em um reator *air-lift*.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o processo de ozonização no pós tratamento de efluente proveniente de um reator anaeróbio híbrido em reator Air-lift, tendo como variáveis o pH do efluente e o tempo de ozonização. Além disso, será avaliada a capacidade de desinfecção do sistema, utilizando coliformes fecais e *Escherichia coli* como microrganismos de referência, em tempos de reação diferentes.

2.2. Objetivos específicos

Verificar a reação da matéria orgânica em processos de ozonização, através dos diversos parâmetros: DQO, COT, SUVA₂₅₄ e Matrizes de Emissão e Excitação.

Avaliar o comportamento e transformação de compostos nitrogenados, como nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico, no processo de oxidação via ozônio.

Analisar a oxidação de fosfatos orgânicos a fosfatos inorgânicos.

Obter modelos cinéticos da remoção de matéria orgânica e da inativação de coliformes fecais e *Escherichia coli*.

Monitorar parâmetros como condutividade e turbidez do efluente durante as reações de ozonização.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Ozônio

3.1.1. Descoberta e propriedades

O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio, triatômica, altamente reativa. Foi descoberto em 1839 por Schöbein, que estudava a decomposição eletrolítica da água. Somente duas décadas depois de sua descoberta sua estrutura foi elucidada. O ângulo entre os os átomos de oxigênio na molécula é de $116,78^\circ$, com uma distância intermolecular de $1,278 \text{ \AA}$, (STRENG, 1961).

A ligação covalente entre os átomos de oxigênio é realizada a partir do compartilhamento de seis elétrons, dos quais dois permanecem em ressonância entre os três átomos. A representação das estruturas de ressonância está descrita na Figura 1. Tais elétrons em ressonância são responsáveis pelo ataque eletrofílico em várias substâncias, principalmente ligações com elétrons π , (GRABOWSKI, 2006).

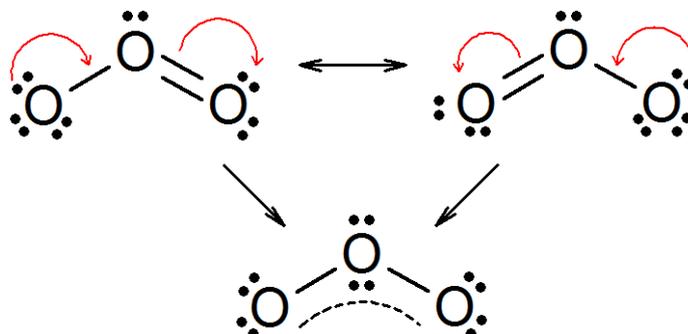


Figura 1: Estruturas de ressonância eletrônica do ozônio. Fonte: (GRABOWSKI, 2006).

O ozônio é um agente oxidante mais forte que o cloro e outros agentes oxidantes utilizados na desinfecção de efluentes sanitários. Comparando os potenciais padrões de oxidação do ozônio, cloro e dióxido de cloro, temos 2,07; 1,36 e 1,275 V, considerando um eletrodo de referência de hidrogênio, (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Em sistemas aquosos, o ozônio pode oxidar substâncias orgânicas e inorgânicas com uma velocidade 10 a 100 vezes maior que outros oxidantes

usados no tratamento de águas. Em algumas condições específicas a matéria orgânica pode ser oxidada até dióxido de carbono e água. Devido ao seu alto poder de reatividade, o ozônio possui uma meia vida na ordem de minutos, como representado na Figura 2, (HOIGNÉ, 1988; STAEHELIN; HOIGNE, 1985)

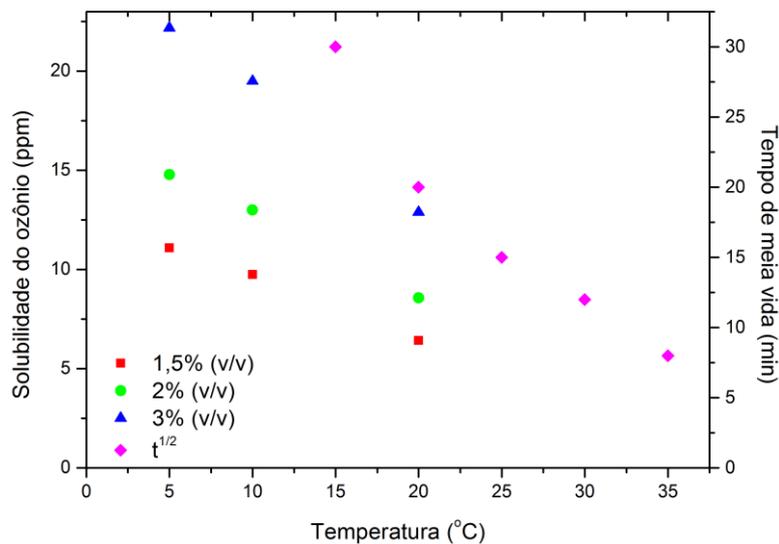


Figura 2: Gráfico da solubilidade do ozônio e tempo de meia vida em soluções aquosas, em função da temperatura. Fonte: (HOIGNÉ; BADER, 1976; STAEHELIN; HOIGNE, 1985)

Assim, baixas temperaturas de tratamento favorecem a solubilidade do ozônio e favorecem maiores tempo de meia vida do mesmo em meio aquoso. Soluções gasosas de ozônio puro são até 12,5 vezes mais solúveis em meio aquoso em comparação com o oxigênio. Porém devido a custos operacionais são utilizadas soluções gasosas de ozônio entre 1-3% (v/v), (HOIGNÉ; BADER, 1976).

3.1.2. Reações de Ozonólise

Na utilização do ozônio como agente oxidante no tratamento de efluentes, a reação pode envolver dois tipos de mecanismos distintos. Em meio ácido é favorecida a reação do ozônio molecular com compostos presentes no meio. Em meios alcalinos, é favorecida a reação por processos de oxidação avançada, devido a produção de radicais hidroxila, (HOIGNÉ; BADER, 1983; WU

et al., 2012). Os mecanismos de reação possíveis para o ozônio estão apresentados na Figura 3.

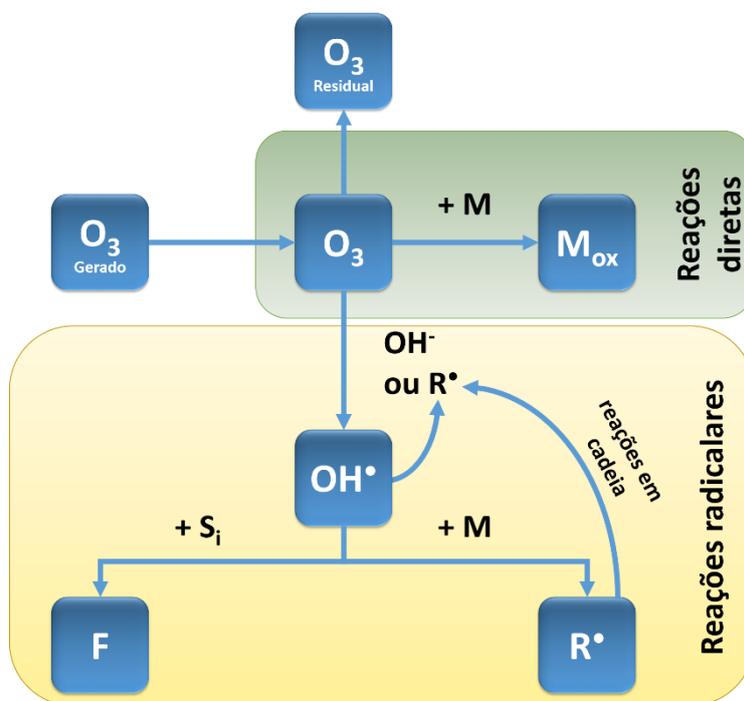


Figura 3. Mecanismos reacionais possíveis para a reação de ozonização de efluentes, onde M_{ox} é a matéria orgânica oxidada, M é a matéria orgânica, R^\bullet é um radical orgânico, S_i é um agente sequestrante e F representa um composto que não catalisa a reação do ozônio. Fonte: (HOIGNÉ; BADER, 1983)

Quando aplicado em solução aquosa, o ozônio é parcialmente solubilizado no meio, entre 2 e 6 ppm, com um excedente de ozônio residual. Em reações diretas, o ozônio oxida diretamente o composto M, levando a produção de um composto oxidado M_{ox} .

No caso de reações radiculares, pode haver a formação de um radical orgânico, ou radical hidroxila, preferencialmente em meio alcalino. Na formação de radicais orgânicos, o ozônio realiza um ataque eletrofílico na molécula, levando a formação de um radical R^\bullet . Este radical promove uma série de reações em cadeia capturando elétrons de outras moléculas presentes no meio. A reação radicalar é finalizada quando o radical ataca um agente sequestrante S_i , formando um composto estável F, que não catalisa a degradação do ozônio (VON GUNTEN, 2007; HOIGNÉ, 1988)

Quando a reação radicalar é iniciada pelo radical hidroxila, o processo é denominado processo de oxidação avançada (POA). O potencial padrão de oxidação do radical hidroxila é 3,06 V, maior que o do ozônio. Tal potencial pode tornar o tratamento de compostos recalcitrantes mais efetivo (ALMEIDA et al., 2004).

Os POA na presença de ozônio podem ser realizados com o auxílio de várias tecnologias, como radiação UV, adição de peróxido de hidrogênio, utilização de dióxido de titânio como catalizador, irradiação de feixe de elétrons e utilização de transdutores de ultrassom (TCHOBANOGLOUS; TSICHIHASHI, 2013).

3.1.2.1. Fatores intervenientes

Vários fatores podem ser intervenientes na utilização do ozônio para a desinfecção de esgotos sanitários. Dentre tais fatores, temperatura, turbidez, carbono orgânico total e pH (GONÇALVES, 2003)

Segundo Langlais et al. (1991) o aumento da temperatura leva a uma maior taxa de decaimento microbiano. De acordo com a teoria criada por Van't Hoff-Arrhenius, a difusão do ozônio pelas células bacterianas é influenciada grandemente pela temperatura. Um aumento de 10°C pode dobrar ou triplicar a taxa de reação do ozônio com o substrato. Em contrapartida, de acordo com a Lei de Henry, a solubilidade dos gases é inversamente proporcional a temperatura, assim o aumento da temperatura pode diminuir a concentração de ozônio dissolvido no efluente (ATKINS; PAULA, 2012).

Vários experimentos demonstraram que na faixa de temperatura entre 0°C a 30°C, o efeito da solubilidade do ozônio na água é compensado pelo aumento de sua atividade em substratos orgânicos. (GONÇALVES, 2003)

No meio aquático, os microrganismos podem estar associados a partículas sólidas, que podem os proteger da difusão do ozônio entre as células. Além disso, bactérias e vírus podem ser ingeridos por nematoides e

macro invertebrados, o que leva a proteção contra o desinfetante. (BITTON, 2011)

De tal forma, a turbidez associada a tais partículas em suspensão no efluente não é um parâmetro aconselhável para determinar a demanda de ozônio em uma determinada amostra. O efeito inibitório causado pela turbidez está associado a natureza da partícula. Partículas inorgânicas, de difícil oxidação, levam a um menor efeito de inibição sobre a taxa de decaimento de microrganismos. (GONÇALVES, 2003)

O fator mais importante a ser levado em consideração, é a concentração de carbono orgânico total, visto que a matéria orgânica provoca o consumo de desinfetante. A extensão deste consumo tem grande importância. Nos Estados Unidos, a dose de ozônio utilizada para desinfetar água filtrada tratada em uma ETA convencional é cerca de duas vezes maior do que a aplicada em um efluente tratado por lodos ativados de aeração prolongada. (GONÇALVES, 2003)

Em vários ensaios de desinfecção por ozonização é indicado que o processo é pouco afetado na faixa de pH de efluentes domésticos, entre 6 e 8. Porém estudos publicados por Wickramanayake et al. (1984), citados em Facile et. al., (2000), revelam que a inativação de cistos de *Giardia murys* possui uma maior eficiência em pH 9 do que em pH neutro. Experiências realizadas por Facile et al. demonstram diferentes valores de CT, que corresponde à concentração (C, em mg/L) de ozônio residual em água a ser mantida durante determinado tempo (T, em min) para conseguir desinfecção eficiente, em estruturas de esporos de bactérias aeróbias, quando variado o pH entre 6,3 a 8,2. Na experiência, o menor valor de CT foi alcançado em um menor pH. As informações dos dois trabalhos citados previamente, sugere a relação do pH de acordo com o microrganismo alvo (NOVULARI, 2013).

3.1.2.2. Matéria orgânica

Por atuar como um eletrófilo, em reações com matéria orgânica, o ozônio ataca preferencialmente as regiões moleculares ricas em elétrons, como ligações duplas, ligações triplas e anéis aromáticos. Nos POA envolvendo ozônio, os radicais hidroxila reagem de forma não seletiva. Neste caso a reação radicalar em ligações duplas e triplas possui uma maior velocidade quando comparada a ligações simples entre carbonos e ligações entre carbonos e hidrogênios (WESTERHOFF et al., 1999).

No caso de macromoléculas, como as que compõem a matéria orgânica dissolvida, as reações de ozonização possuem constantes que variam entre 10^7 a 10^8 L/mol·C·s, com uma variação de 1 log, quando comparado a constantes de reação com moléculas pequenas.

As reações do radical hidroxila com os sítios reativos de macromoléculas depende da limitação difusional do radical no meio, visto que grandes moléculas podem possuir estruturas complexas, com impedimento estérico (WENK et al., 2013).

Na Tabela 1 são apresentados dados referentes a outros trabalhos de ozonização de efluentes sanitários.

Tabela 1. Informações sobre a degradação de matéria orgânica, em termos de DQO em processos de ozonização, e suas respectivas referências.

Concentração de Ozônio (mg/L)	Tempo de Ozonização (min)	Concentração CT (mg/(L.min))	DQO			Fonte
			Afluente (mgO ₂ /L)	Efluente (mgO ₂ /L)	Eficiência (%)	
15	30	450	126	75	40	Lima (2006)
17	50	850	120	53	56	Lima (2006)
5	5	25	161	117	27	Silva (2004)
5	10	50	127	71	44	Silva (2004)
5	15	75	131	77	41	Silva (2004)
8	5	40	93	51	45	Silva (2004)
8	10	80	97	56	42	Silva (2004)
8	15	120	101	40	60	Silva (2004)
10	5	50	132	91	31	Silva (2004)
10	10	100	145	87	40	Silva (2004)
10	15	150	129	65	50	Silva (2004)
30	5	150	96	61	36	Billota (2011)
5	5	25	36	33	8	Miranda (2014)
5	10	50	36	28	22	Miranda (2014)
10	5	50	36	28	22	Miranda (2014)
10	10	100	36	29	19	Miranda (2014)

3.1.2.3. Nitrogênio

Compostos nitrogenados orgânicos e inorgânicos como proteínas, aminoácidos, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato constituem uma ampla classe de poluentes que podem ser encontrados em águas superficiais, águas residuárias e biosólidos (SHARMA; GRAHAM, 2010).

A reação do ozônio com compostos como aminoácidos, que possuem uma grande cadeia carbônica, segue basicamente o mesmo princípio das reações do ozônio com matéria orgânica. O ozônio ataca principalmente aminoácidos que possuem estruturas aromáticas, como triptofano, tirosina e fenilalanina, cujas estruturas estão representadas na Figura 4.

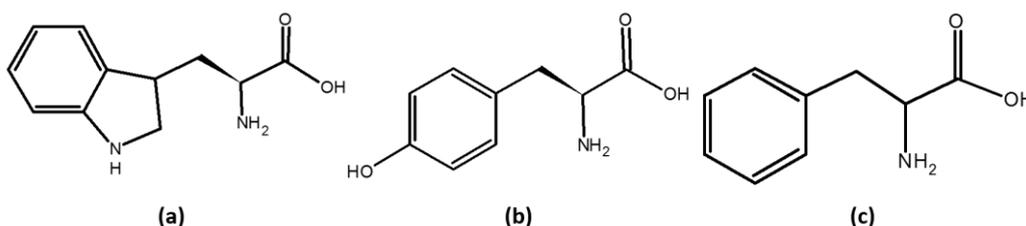
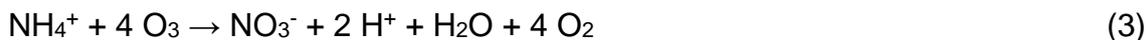


Figura 4. Estruturas moleculares de aminoácidos. (a) Triptofano, (b) Tirosina, (c) Fenilalanina. Adaptado de Cataldo (2006)

O triptofano é o aminoácido mais sensível ao ozônio, sua reação de oxidação produz a quinurenina, que sobre sucessivas oxidações até formar compostos mais simples. A tirosina possui uma sensibilidade menor que o triptofano frente oxidação por ozônio, produzindo como resíduo diidroxifenilalanina, que é oxidada a ácido aspártico. A fenilalanina reage com o ozônio produzindo ácido fenilacético, fenilacetamida, e outros produtos (CATALDO, 2006).

Sharma e Graham (2010) demonstram que a oxidação de proteínas e aminoácidos frente ao ozônio levam a oxidação da cadeia carbônica á ácidos carboxílicos mais simples, como ácido oxálico. A porção amina da molécula é oxidada a nitrato.

Compostos que apresentam nitrogênio amoniacal também podem ser oxidados na presença de ozônio. O ozônio pode oxidar a amônia por diversas rotas, como descrito nas Equações 1, 2 e 3.



A oxidação completa pode ocorrer com a formação de nitrito como intermediário, seguindo as Equações 1 e 2. Ou o ozônio pode oxidar a amônia de forma direta, como na Equação 3 (RAHMADI; KIM, 2013).

3.1.2.4. Fósforo

Os fosfatos possuem baixa tendência a oxidação com o ozônio (HOIGNÉ; BADER, 1976). A presença de fosfatos no meio aquoso pode influenciar na cinética de decomposição do ozônio, quando em pH alcalino. A interação de fosfatos com os radicais hidroxila promovem uma inibição da reação radicalar (MOROZOV; ERSHOV, 2010). Porém, devido ao fósforo estar em seu estado mais oxidado na forma de fosfato, não há remoção de fosfatos por reações com ozônio. (HOIGNÉ; BADER, 1976).

3.1.2.5. Microrganismos

A inativação bacteriana através da ozonização é um processo complexo devido ao fato do ozônio atacar inúmeros constituintes celulares, incluindo proteínas, lipídios insaturados, enzimas, ácidos nucleicos, esporos bacterianos e capsídeos virais (KHADRE; YOUSEF; KIM, 2001).

O principal alvo do ozônio é o envelope celular, levando a danos na parede fosfolipídica das células. Com a quebra da dupla camada de fosfolipídios, grupos sulfidril de enzimas são oxidados pelo ozônio, causando sua inativação nas reações intracelulares. Além disso, o ataque a dupla fita de DNA pode ser letal se não houver um mecanismo de auto reparação celular (LEE et al., 2016).

Efeitos de matriz como matéria orgânica dissolvida, ou a presença de sólidos ou coloides, podem reduzir a estabilidade do ozônio, assim protegendo os microrganismos da oxidação e conseqüentemente levando a uma menor eficiência de remoção (LEE et al., 2016).

As bactérias do grupo coliformes são comumente encontradas em ambientes aquáticos. A bactéria *Escherichia coli* é o único coliforme que é encontrada no intestino de muitos mamíferos, inclusive humanos. A contribuição per capita de coliformes por humanos é de cerca de 100 a 400 bilhões de bactérias por dia.

A maioria das cepas da *E. coli*, exceto a enterotoxigênica, são inofensivas aos seres humanos, mas são utilizadas como indicador de microrganismos patogênicos que são de difícil determinação. Assim a presença de *E. coli* em esgotos indica a contaminação fecal, com possível presença de bactérias, vírus e parasitas patogênicos. (DIVYA; SOLOMON, 2016)

Na Tabela 2 estão descritos condições operacionais e eficiências de remoção de coliformes em alguns trabalhos descritos na literatura científica.

Tabela 2. Estudos sobre a inativação de coliformes em processos de ozonização, e suas respectivas referências.

Concentração de Ozônio (mg/L)	Tempo de Ozonização (min)	Concentração CT (mg/(L min))	Coliformes totais			Fonte
			Efluente (N _o)	Afluente (N)	-log(N/N _o)	
30	5	150	1,70 10 ⁶	1,29 10 ⁴	2,12	Billota (2011)
15,6	4	62	8,91 10 ⁴	3,00 10 ²	2,47	Xu (2002)
11	9,6	106	2,82 10 ⁵	8,40 10 ²	2,53	Xu (2002)
24,8	9,6	238	8,32 10 ⁵	1,40 10 ¹	4,77	Xu (2002)
29,5	9,6	283	1,58 10 ⁵	1,40 10 ¹	4,05	Xu (2002)
5	5	25	1,00 10 ⁷	5,00 10 ⁴	2,30	Silva (2008)
8	5	40	4,00 10 ⁶	6,00 10 ³	2,82	Silva (2008)
10	5	50	1,00 10 ⁷	4,00 10 ³	3,40	Silva (2008)
80	20	1600	1,12 10 ⁹	2,42 10 ⁶	2,67	Dias (2001)
120	20	2400	1,12 10 ⁹	1,00 10 ³	6,05	Dias (2001)
120	30	3600	3,45 10 ⁹	7,40 10 ²	6,67	Dias (2001)

3.2. Reatores *Air-lift*

Reatores *Air-lift* (ALR) vêm sendo reconhecidos por serem opções simples a reatores de coluna de bolhas, exibindo melhores eficiências de homogeneização, transferência de massa, transferência de calor e menor tensão de cisalhamento (JIN; YIN; LANT, 2006).

Os ALRs consistem em reatores com dois tubos verticais interligados, que podem ser concêntricos, caracterizando um ALR de recirculação interna ou paralelo, caracterizando um ALR de recirculação interna, conforme representados na Figura 5. Pelo duto de transporte, ou *riser*, ocorre a injeção de gás, ocorrendo um fluxo ascendente dos fluidos. Assim este duto é a área de maior importância do reator, pois é onde ocorre o surgimento da interface gás-líquido, assim levando aos fenômenos de reações químicas ou adsorção e dessorção.

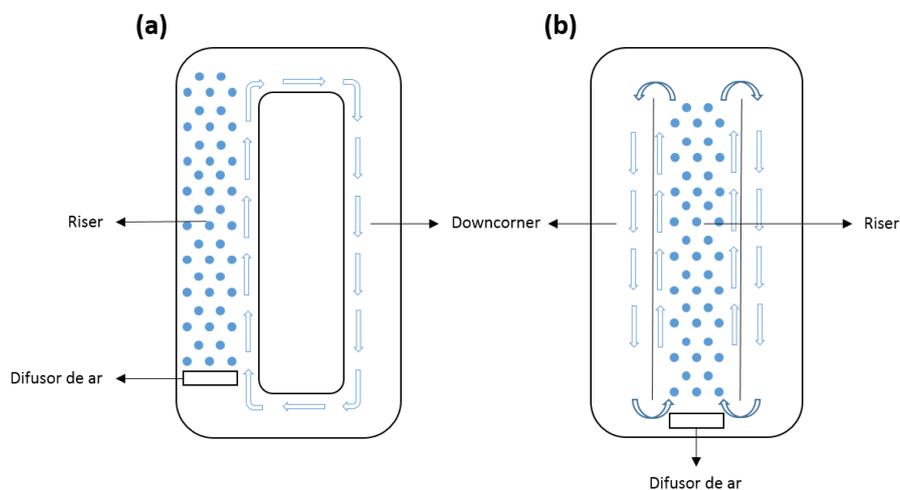


Figura 5. Configurações de reatores air-lift (a) com recirculação externa, (b) com recirculação interna. Adaptado de Al-Mashhadani, Wilkinson e Zimmerman (2015).

O outro duto presente no reator é o de recirculação ou *downcorner*, onde ocorre a circulação do líquido, realizando um movimento descendente. Este movimento de circulação é gerado através da diferença de densidade entre o líquido presente inicialmente no duto de circulação e o oriundo do duto de transporte (RAMOS, 2014).

A utilização destes reatores vem sendo estudada em diversas áreas, como tratamento biológico de efluentes (LIU et al., 2013; QUEISSADA et al., 2013; ZHANG et al., 2012), adsorção de cádmio (FILIPKOWSKA et al., 2015), stripping de etanol (RAMOS, 2014), processos bioquímicos para a produção de γ -decalactonas (ESCAMILLA-GARCÍA et al., 2014), e poli(3-hidroxibutirato) (RIVERA-TERCEROS et al., 2015).

A utilização de reatores *air-lift* para processos de ozonização vem sendo observada em alguns trabalhos. Behin et al., (2015) estudou a utilização de um sistema de eletrocoagulação acoplado a um reator *air-lift*, utilizando ozônio. O propósito do estudo foi avaliar a degradação do corante marrom ácido 214.

Wang et al. (2012) propôs a utilização de um reator *air-lift* combinado com um sistema transdutor de ultrassom, para a degradação de tetraciclinas através do processo de ozonização.

Zhang et al. (2008) verificou a degradação de corante laranja ácido 7 em um sistema de ozonização por reator *air-lift* acoplado com um transdutor de ultrassom.

Na literatura científica são escassas as informações sobre a utilização de reatores *air-lift* para a ozonização de efluentes sanitários. Visto isso, o presente trabalho tem o propósito de realizar um estudo pioneiro nesse processo.

4. METODOLOGIA

4.1. Planejamento experimental

O planejamento experimental realizado no presente trabalho foi resumido na Figura 6.

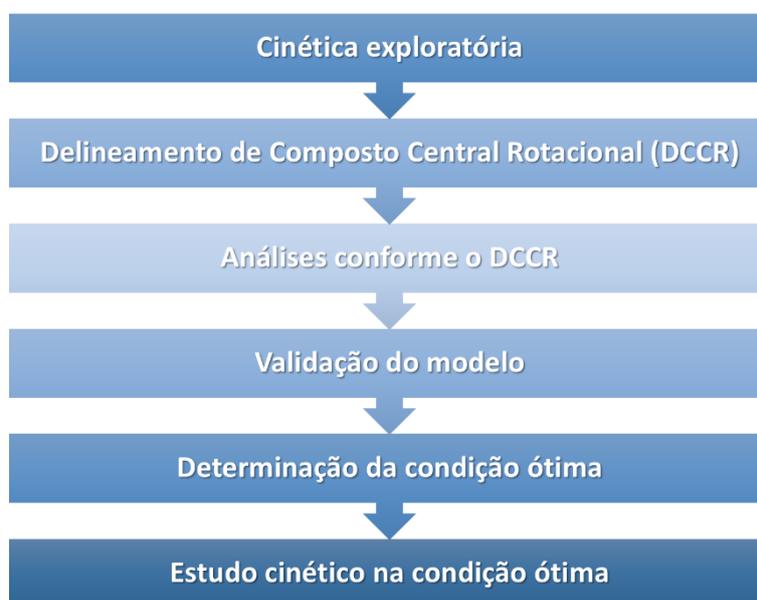


Figura 6. Resumo do procedimento experimental realizado no presente trabalho

Primeiramente foi realizado um estudo exploratório, com o propósito de verificar o comportamento do processo em um período de 60 minutos. Após este estudo, foi determinado o tempo máximo de tratamento a ser utilizado no trabalho.

A utilização do tempo reacional de 60 minutos foi determinada para comparação com o trabalho de Lima (2006), que obteve uma remoção de matéria orgânica de 56% em termos de DQO em um período de 50 minutos.

Para otimizar o estudo do processo de ozonização, foi realizado um delineamento de composto central rotacional (DCCR) com dois fatores, tempo de ozonização e pH. Os fatores e seus respectivos valores estão descritos na Tabela 3.

O tempo de 60 minutos foi determinado como o máximo, sendo um ponto axial do experimento, o ponto axial de menor valor para o tempo de ozonização foi de 15 minutos.

Tabela 3. Delineamento de composto central rotacional utilizado no experimento

Fatores	-1,414	(-)	0	(+)	1,414
pH	4	4,9	7	9	10
Tempo (min)	15	22	38	53	60

Para a avaliação da influência do pH, foram determinados valores em pH ácido, neutro e básico, para verificar as reações de ozonólise pelos mecanismos direto e indireto. A combinação dos fatores segundo o DCCR resultou em 10 experimentos, com duplicata do ponto central, em pH 7 e 38 minutos de ozonização, assim como descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Combinação dos fatores e descodificação dos ensaios realizados.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas	
	pH	Tempo (min).	pH	Tempo (min)
1	(-)	(-)	4,9	22
2	(+)	(-)	9,1	22
3	(-)	(+)	4,9	53
4	(+)	(+)	9,1	53
5	(-1,414)	0	4,0	38
6	(+1,414)	0	10,0	38
7	0	(-1,414)	7,0	15
8	0	(+1,414)	7,0	60
9	0	0	7,0	38
10	0	0	7,0	38

Após a realização do ensaio, foi executado o teste de desejabilidade. Através de tal teste, é realizada a otimização simultânea das variáveis resposta, resultando no valor ideal de pH e tempo de ozonização para o processo estudado.

Encontrando o par ideal de pH e tempo de ozonização, foram realizados estudos cinéticos, com o propósito de determinar as constantes de reação para a degradação de matéria orgânica.

O estudo cinético da inativação de coliformes foi realizado em pH 7, visto que a variação de pH em valores menores que 6,5 e maiores que 7,5 pode danificar a estrutura celular e o metabolismo das bactérias (TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

4.2. Aparato experimental

O sistema experimental foi composto por um reator air-lift, construído em acrílico, com 17,67 L de volume útil e 2,65 L de *headspace*, com um volume total de 20,32 L. Para a inserção do ozônio no sistema foi utilizado um gerador de ozônio em uma produção média de 125 mgO₃/min. O esquema do sistema utilizado está apresentado na Figura 6.

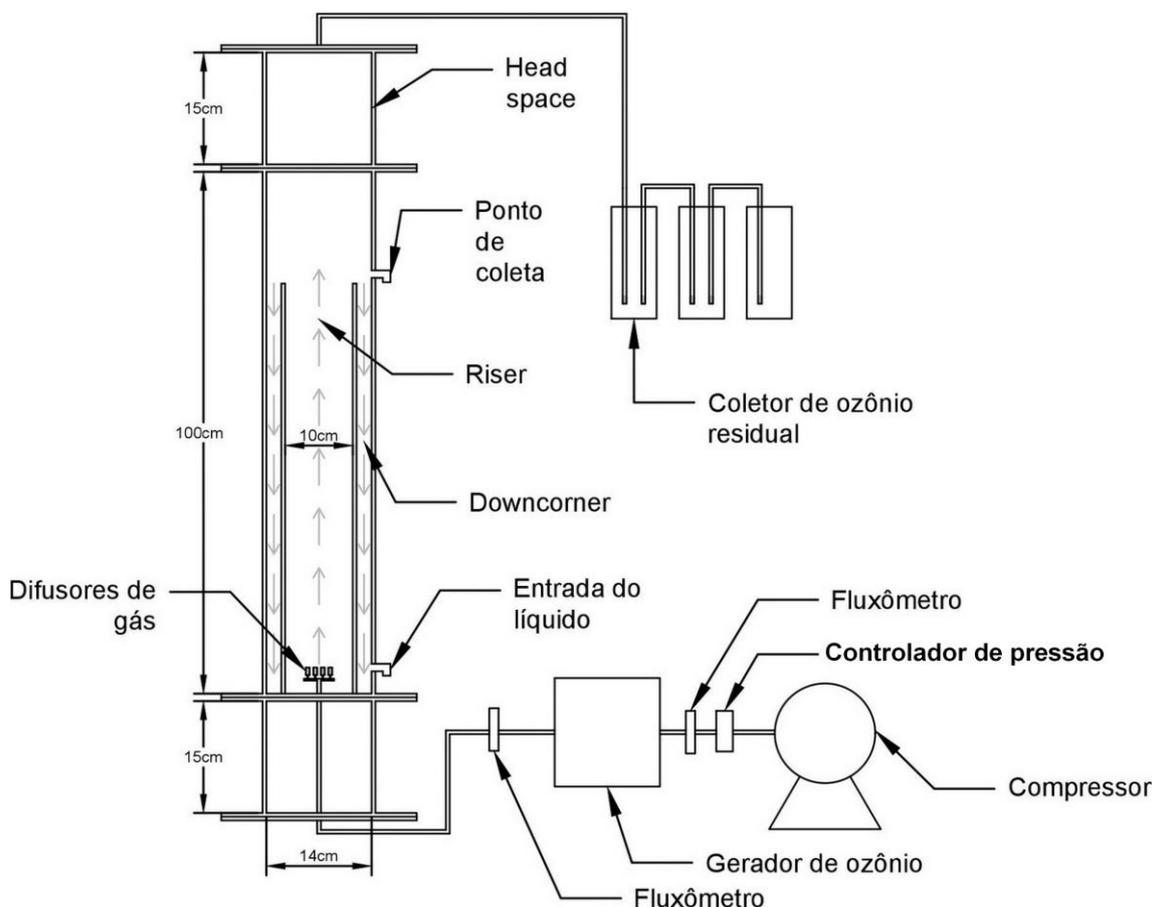
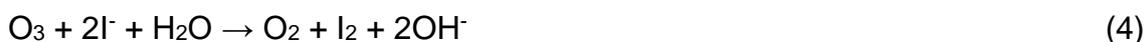


Figura 7. Aparato experimental para processo do sistema de ozonização

Para a produção de ozônio, foi utilizado ar comprimido como fonte de oxigênio. A pressão do ar foi mantida em 1 bar, com o auxílio de uma válvula reguladora de pressão. A vazão do gás foi mantida em 8 L/min, com o auxílio de um fluxômetro.

No interior do gerador, o ar comprimido passa através de dois cilindros metálicos, concêntricos, submetidos uma alta diferença de potencial, aproximadamente 10 kV. Nessas condições, há uma cisão homolítica da molécula de oxigênio, gerando dois radicais, os quais atacam uma molécula de oxigênio, formando o ozônio. Esse processo é um dos mais utilizados, por possuir um alto rendimento em comparação a outros processos, como exposição do O₂ à luz ultravioleta ou eletrólise do ácido perclórico (ALMEIDA et al., 2004).

O ozônio produzido foi quantificado através do método iodométrico, seguindo a metodologia 2350_E descrita por Eaton et al., (2012). Ao realizar a lavagem do gás contendo ozônio em uma solução contendo iodeto de potássio (20 g/L), o ozônio oxida o iodo, através da reação descrita pela Equação 4.



O iodo produzido na reação pode ser titulado com uma solução de tiosulfato de sódio, segundo a reação descrita pela Equação 5.



De tal forma, a produção de ozônio é calculada pela Equação 6.

$$P = \frac{N_T \cdot V_T \cdot V_{KI} \cdot 24}{t \cdot V_{am}} \quad (6)$$

Em que:

P = Produção de ozônio (g/min)

N_T = Normalidade do Tiosulfato de Sódio

V_T = Volume de Tiosulfato de Sódio gasto na titulação (mL)

V_{KI} = Volume de Iodeto de Potássio (mL)

V_{am} = Volume da amostra (mL)

t = Tempo (min)

A análise do ozônio residual foi realizada seguindo a mesma metodologia. Porém neste caso o gás lavado na solução de KI foi o gás proveniente da saída do reator, durante o processo de ozonização.

4.3. Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Saneamento na UTFPR, exceto as análises de carbono orgânico total e fluorescência que foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), situado na UTFPR Câmpus Curitiba, sede Ecoville. Os parâmetros e os correspondentes métodos utilizados nas determinações seguiram os protocolos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (EATON,2012) os quais são apresentados na Tabela 5.

Após a realização dos ensaios, as amostras foram armazenadas em frascos plásticos fechados, previamente limpos em solução ácida. As mesmas permaneceram em refrigeração seguindo a norma NBR 9898/1987, intitulada “Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores”.

Para as análises de DQO, COT, Nitrito, Nitrato e Fósforo, as amostras foram previamente filtradas a vácuo. Para a filtração utilizou-se membranas filtrantes de ésteres mistos de celulose (MCE), com diâmetro de poro de 0,45 µm.

As coletas das amostras foram realizadas no antes do início do tratamento e nos intervalos de tempo indicados pelo planejamento estatístico. Os ensaios foram realizados em dias diferentes, e conseqüentemente efluentes com características físico-químicas diferentes. Para os estudos cinéticos, as amostras foram coletadas a cada 5 minutos, em um experimento com 53 minutos de duração.

Tabela 5. Métodos de análises físico-químicas utilizados no experimento.

Parâmetro	Método de análise	Nº do método	Referência
pH	Potenciométrico	4500_H ⁺	EATON et al., (2012)
Condutividade	Conduítmétrico	2510_B	EATON et al., (2012)
Turbidez	Nefelométrico	2130_B	EATON et al., (2012)
Carbono orgânico total (COT)	Espectrofotométrico	5310_B	EATON et al., (2012)
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Espectrofotométrico	5220_D	EATON et al., (2012)
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	Titulométrico	4500_NTK	EATON et al., (2012)
Nitrogênio Amônia	Titulométrico	4500_NH ₄ ⁺	EATON et al., (2012)
Nitrito	Espectrofotométrico	4500_NO ₂ ⁻	EATON et al., (2012)
Nitrato	Espectrofotométrico	4500_NO ₃ ⁻	EATON et al., (2012)
Fósforo total e inorgânico	Espectrofotométrico	4500_P	EATON et al., (2012)
Ozônio dissolvido	Espectrofotométrico	4500_O ₃ B	EATON et al., (2012)
Demanda de ozônio	Titulométrico	2350_E	EATON et al., (2012)

4.4. Análises espectroscópicas

4.4.1. Espectroscopia de Fluorescência

A fluorescência é um tipo de luminescência que descreve a emissão de luz por moléculas denominadas fluoróforos, quando estão em estados eletrônicos excitados. Os fluoróforos absorvem a energia na forma de luz em um comprimento de onda específico, dessa forma seus elétrons assumem estados mais energéticos. Ao retornar ao estado fundamental, a energia dos elétrons é emitida em forma de luz em um comprimento de onda de menor energia do que utilizado para excitar a molécula (HAUGLAND, 2010)

Vários componentes da matéria orgânica presente em rios, lagos e esgotos são fluoróforos, sendo sua determinação possível através de técnicas de fluorescência.

No presente trabalho foi utilizada a técnica de matrizes de emissão e excitação (MEE). As MEE consistem em múltiplas varreduras de emissão em vários comprimentos de onda de excitação das moléculas orgânicas. Os principais compostos que podem ser determinados por MEE foram estudados por Colbe (1996). O pesquisador determinou vários picos que podem ser facilmente visualizados, e possuem comprimentos de onda de excitação e emissão bem determinados. Os principais picos determinados são: ácidos húmicos ($\lambda_{\text{excit}} = 230 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emiss}} = 400\text{-}500 \text{ nm}$), tirosina ($\lambda_{\text{excit}} = 230\text{-}275 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emiss}} = 310 \text{ nm}$), triptofano ($\lambda_{\text{excit}} = 290 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emiss}} = 350 \text{ nm}$) e matéria orgânica aromática ($\lambda_{\text{excit}} = 310\text{-}320 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emiss}} = 420 \text{ nm}$) (CARSTEA, 2012).

As análises de fluorescência foram realizadas no LAMAQ. O equipamento utilizado foi um espectrofluorímetro da marca Varian, modelo Eclipse.

As MEE foram construídas a partir de espectros de excitação e emissão nos comprimentos de onda de 200 nm a 600 nm, com um intervalo de 5 nm para ambas. Os dados foram normalizados a partir da concentração de COD (AZEVEDO et al., 2008). Os gráficos foram realizados com o auxílio do

programa *Origin*, e os picos máximos foram calculados pelo programa *Excel*. A voltagem do detector para as análises foi mantida em 900 V.

As amostras permaneceram conservadas em refrigeração por no máximo uma semana após a coleta. Para realizar a análise, foi realizada uma filtração com membrana de ésteres mistos de celulose (MCE), com diâmetro de poro de 0,45 μm .

4.4.2. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

A espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), se refere a espectroscopia que utiliza as propriedades de moléculas orgânicas e inorgânicas na absorção da radiação entre 190 nm a 1000 nm.

A principal lei associada a espectroscopia UV-Vis é a lei de Lambert-Beer. Tal lei indica que a absorbância de uma amostra é proporcional a sua concentração, em um determinado caminho óptico. De tal forma, é possível realizar análises quantitativas através desta técnica (HARRIS, 2010).

Um parâmetro importante determinado através da espectroscopia UV-Vis é a absorbância específica no UV a 254 nm, mais conhecida como SUVA_{254} . Este parâmetro é fortemente correlacionado a matéria orgânica hidrofóbica e aromática, presente em corpos hídricos (HANSEN et al., 2016).

Weishaar et al. (2003) realizou estudos correlacionando a estrutura de poluentes orgânicos determinada por RMN de ^{13}C com a SUVA_{254} , obtendo resultados que demonstraram uma forte correlação entre o valor de SUVA_{254} e a presença de compostos aromáticos.

As análises de espectroscopia de UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Saneamento. Foi utilizado um espectrofotômetro da marca Hach, modelo 5000, com o auxílio de cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm. A preparação das amostras foi similar a utilizada para a MEE.

4.5. Análises microbiológicas

As determinações de coliformes totais e *Escherichia coli* foram realizadas através do método Colilert® Quanti-Tray®.

O princípio do método é a utilização da tecnologia do substrato definido (DST). Nesta análise, 100 mL da amostra juntamente com o reagente DST são incubados em ensaios do tipo presença/ausência, ou do tipo número mais provável (NMP). (IDEXX, 2008)

O método do substrato definido induz as bactérias coliformes e *E. coli* realizarem suas atividades metabólicas através de dois principais nutrientes, o ortonitrofenil- β -D-galactopiranosídeo (ONPG) e o 4-metilumbeliferil- β -D-glicuronídeo (MUG). Os coliformes fecais possuem a galactosidase, uma enzima que permite a reação metabólica a partir do ONPG, clivando a ligação entre a porção nutriente (galactopiranosídeo) e a porção indicadora (ortonitrofenil) da molécula. Assim com a liberação do ortonitrofenil no meio aquoso, a solução apresenta uma coloração amarela, indicando a presença de coliformes totais. (KRAMER; LIU, 2002)

Qualquer outra bactéria heterotrófica que também seja capaz de metabolizar o ONPG é quimicamente suprimida durante o período de 24 horas no qual o teste é incubado, assim não há interferências na identificação e determinação da presença de coliformes totais (STRATMAN, 1988).

A determinação da *Escherichia coli* ocorre através da metabolização do MUG, através da enzima glucorinidase. A enzima quebra a ligação entre o glucoronídeo, o qual é utilizado como nutriente, e a metilumbeliferona, a porção indicadora da molécula. A metilumberiferona, quando em solução aquosa fluoresce ao ser submetida a radiação ultravioleta, em 365 nm. Assim, através da fluorescência da amostra, pode ser determinada e quantificada a presença de *Escherichia coli*, em amostras de água (KRAMER; LIU, 2002).

Para a realização da análise, as amostras foram coletadas imediatamente após o tratamento, em recipiente previamente esterilizado. Após a coleta, foram realizadas diluições seriadas com o auxílio de balões volumétricos de 100 mL. As diluições foram realizadas até um fator de 10^6 , para adequar ao limite de detecção do método Colilert® Quanti-Tray®, 2000 MNP/100 mL.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Estudo Exploratório

Este estudo foi realizado com o propósito de verificar as características físico-químicas do efluente a ser tratado, e conseqüentemente o comportamento das variáveis analisadas ao longo da exposição ao ozônio.

A produção do ozônio e sua transferência de massa ao longo do experimento podem ser observadas na Figura 8.

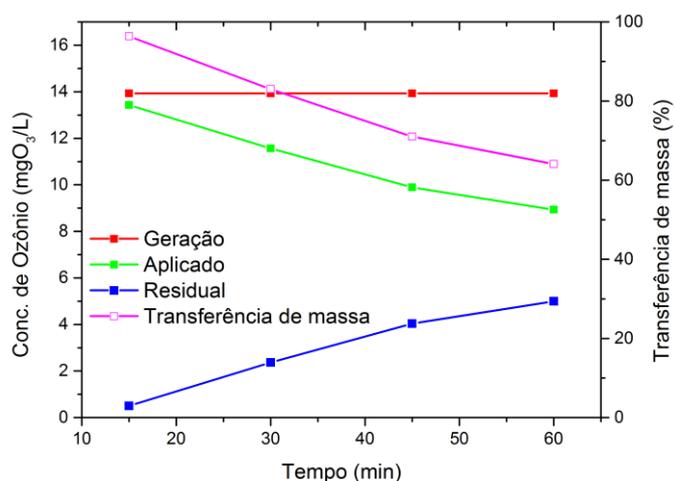


Figura 8. Concentrações de ozônio gerado, residual, aplicado e respectiva transferência de massa ao longo do experimento.

Geração de ozônio se manteve em média na faixa de 13,93 mg/L, foi possível observar um aumento gradativo na concentração de ozônio residual, ao longo do tempo, devido a saturação do meio. A taxa de transferência de massa média foi de 78%.

Não houve ajuste de pH do efluente, após a coleta no reator UAHB. O valor de pH natural se manteve neutro, em 7,5. O comportamento do pH, condutividade e turbidez do efluente, estão descritos no gráfico representado pela Figura 9.

Durante o tempo de reação, foi possível observar aumento gradual do pH de 7,52 no início a 8,52 ao final do experimento. Isso indica a geração de radicais hidroxila no meio reacional, com predominância de reações radiculares.

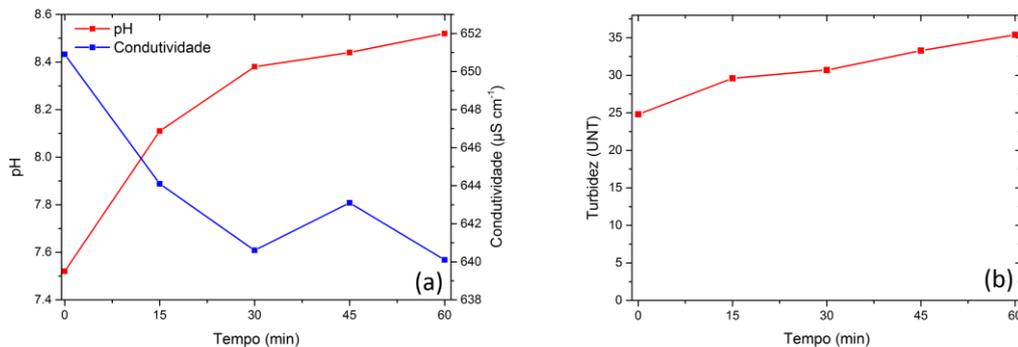


Figura 9 – Variação no (a) pH e condutividade, (b) turbidez do efluente ao longo do experimento.

Os valores de turbidez apresentaram aumento durante a ozonização, iniciando em 24,8 UNT até 35,4 UNT, representando um aumento de 142%.

Foi observada a diminuição na condutividade do líquido, com valor inicial em 650,9 $\mu\text{S/cm}$ a 640,1 $\mu\text{S/cm}$. Tal comportamento para a turbidez e condutividade evidencia a mineralização da matéria orgânica presente no meio. Os compostos solúveis são convertidos em compostos insolúveis e permanecem na fração coloidal, aumentando a turbidez (SNIDER; PORTER, 1974).

A oxidação da matéria orgânica foi verificada durante o experimento assim como observado nos gráficos representados na Figura 10.

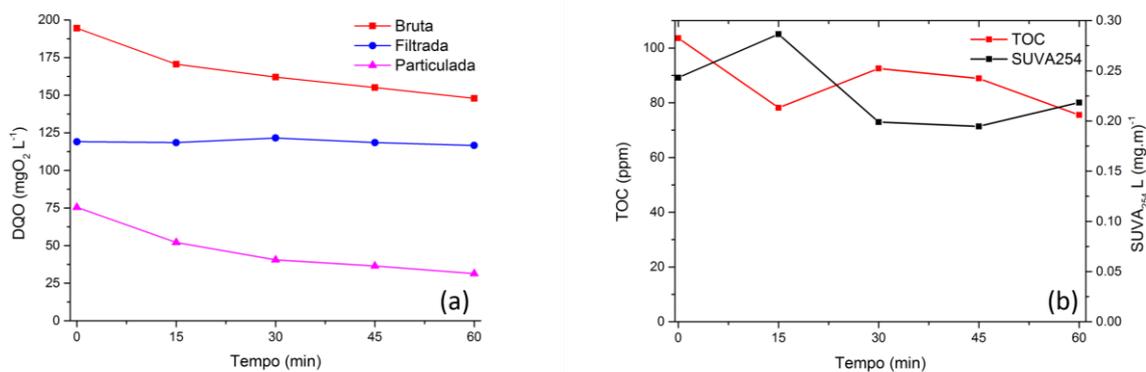


Figura 10. Comportamento da matéria orgânica ao longo do experimento em termos de (a) DQO e (b) Carbono orgânico total e SUVA₂₅₄.

Foi observada diminuição nos valores de DQO em amostras brutas, de 195 mgO₂/L para 148 mgO₂/L, filtradas de 119 mgO₂/L para 117 mgO₂/L e da DQO particulada de 75 mgO₂/L para 31 mgO₂/L, o que evidencia a degradação da matéria orgânica por meio das reações radicalares pelo radical hidroxila e reações diretas, com o ozônio. As eficiências de remoção foram 33%, 3% e 78% para a DQO bruta, filtrada e particulada, respectivamente. Analisando os valores de remoção de matéria orgânica, pode-se observar que a remoção em termos de DQO bruta foi similar a encontrada por Lima (2016).

Na análise de TOC, utilizado para monitorar a matéria orgânica, foi observada diminuição de 104 ppm para 68 ppm, caracterizando eficiência de remoção de 38%. A diminuição dos valores de SUVA₂₅₄ indica a degradação da matéria orgânica aromática. Wenk et. al (2013), verificaram uma diminuição de 31% nos valores de SUVA₂₅₄, analisando a degradação de ácidos húmicos em água de rio.

A degradação da matéria nitrogenada foi observada para os compostos nas suas formas oxidadas, nitrito e nitrato, e nas formas reduzidas, NTK e Namon. O comportamento das espécies nitrogenadas pode ser observado na Figura 11.

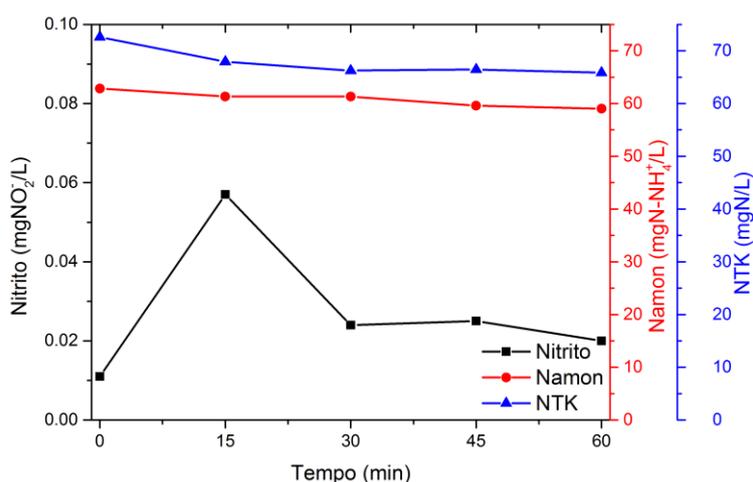


Figura 11. Variação nas concentrações de nitrito, nitrogênio amoniacal (Namon) e nitrogênio total Kjeldahl (NTK) ao longo do experimento.

Para as formas oxidadas de compostos nitrogenados, foi observado um aumento na concentração de nitrito nos primeiros 15 minutos. Tal

comportamento indica a oxidação de compostos nitrogenados presentes em aminoácidos (CATALDO, 2006). O nitrito é oxidado a nitrato, porém os dados relacionados a nitrato são inconclusivos, visto que a concentração determinada está abaixo do limite de detecção do método (5 mg/L).

Para o NTK e Namon foi observada uma redução na concentração. Os valores de NTK variaram entre 73 mg_N/L no início do tratamento, a 66 mg_N/L, após 60 minutos. Assim foi observada uma remoção de 9% de NTK. Para o Namon, foi observado o valor de 63 mgNH₄⁺/L no início e 59 mgNH₄⁺/L após 60 minutos. Foi alcançada uma remoção de 6% de Namon.

Analisando o comportamento de compostos fosforados, foi verificada uma baixa variação nos valores, indicada pela Figura 12.

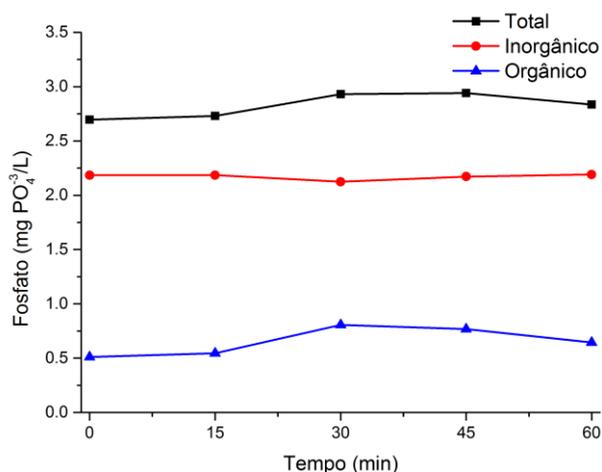


Figura 12. Variação na concentração de fosfatos totais, inorgânicos e orgânicos, durante o experimento.

Para os fosfatos totais, os valores variaram entre 2,70 mgPO₄³⁻/L no início para 2,84 mgPO₄³⁻/L após 60 minutos. No caso de fosfatos inorgânicos, foram observados valores entre 2,18 mgPO₄³⁻/L no início para 2,19 mgPO₄³⁻/L após 60 minutos. Para fosfatos orgânicos, os valores variaram entre 0,51 mgPO₄³⁻/L no início para 0,64 mgPO₄³⁻/L após 60 minutos.

Vários estudos sobre ozonização de efluentes sanitários demonstram que a remoção de compostos nitrogenados e fosforados é muito baixa, ou praticamente nula. Silva (2008), Lima (2006), Billota (2011) e Iaconi (2012), não obtiveram resultados satisfatórios na remoção destes nutrientes. De

tal forma, foi optado por não realizar a determinação destes parâmetros nos ensaios posteriores.

5.2. Delineamento de composto central rotacional

5.2.1. Influência do pH e tempo de ozonização no tratamento

5.2.1.1. Geração de ozônio e transferência de massa

Em cada experimento foram monitoradas as concentrações de ozônio na geração, no gás residual e o ozônio dissolvido no meio líquido. O comportamento da geração de ozônio e sua transferência de massa pode ser observado na Figura 13.

Através dos dados da geração de ozônio e ozônio residual, os valores acumulados foram calculados. A transferência de massa foi calculada através da Equação 7.

$$T = \frac{R \cdot 100}{G}$$

Em que:

T = Transferência de massa (%)

R = Concentração de ozônio residual (mg/L)

G = Concentração de ozônio gerado (mg/L)

Devido a fatores como variações na corrente elétrica fornecida pela rede e dificuldade no ajuste fino da vazão do ar, ocorreram variações na produção de ozônio nos diversos ensaios. A concentração média de ozônio aplicado foi $15,85 \pm 1,86$ mg/L.

Em alguns ensaios foi observado o aumento gradativo da concentração de ozônio no gás residual, devido a saturação do meio reacional. O ensaio em pH 4 foi realizado com uma geração de ozônio de 17,20 mg/L, obtendo-se uma média de transferência de massa de 95% de ozônio no meio gasoso para o meio líquido.

No ensaio em pH 4,9 foi observada uma geração de 14,45 mg/L de ozônio, ao longo do processo foi observada uma transferência de massa média de 91%.

No ensaio em pH 7, ocorreu a geração de ozônio com uma concentração de 13,46 mg/L, com uma média na transferência de massa de 91%.

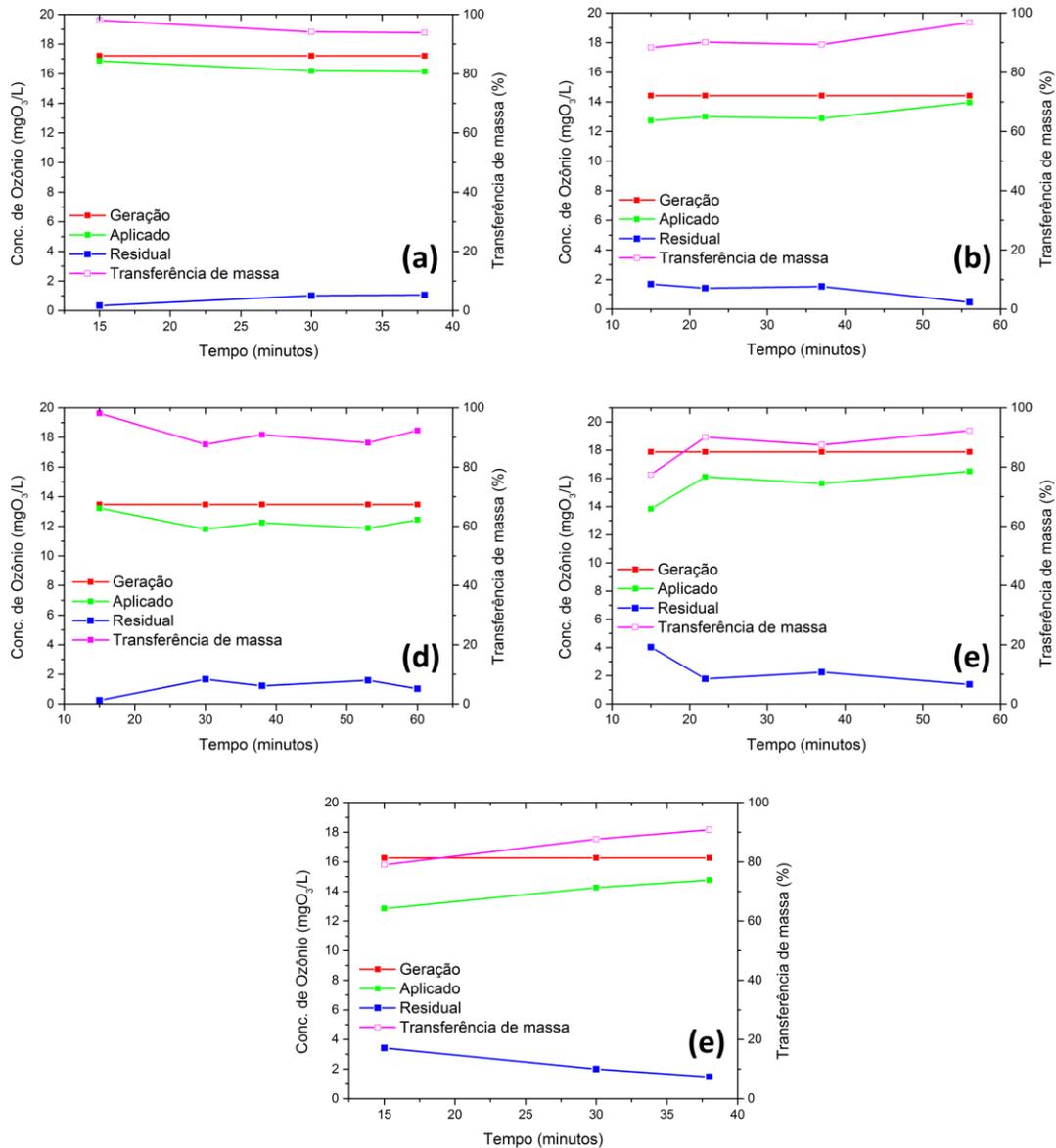


Figura 13. Concentrações de ozônio gerado, aplicado, residual e respectiva porcentagem de transferência de massa, em (a) pH 4; (b) pH 4,9; (c) pH 7; (d) pH 9,1 e (e) pH 10.

No ensaio em pH 9,1 foi observada uma geração com 17,87 mg/L, com uma transferência de massa média de 86%. No ensaio em pH 10, a concentração de ozônio na geração foi 16,26 mg/L, com uma média na transferência de massa de 85%.

Silva (2016) realizou seu trabalho na ozonização de efluente sintético aeróbio. Em sua pesquisa foi utilizado um reator de coluna de bolhas, o

gerador de ozônio utilizado foi o mesmo do presente trabalho. Em sua pesquisa foi verificada uma transferência de massa média 31,2% do ozônio.

Silva (2008) obteve transferência de ozônio na interface gás-líquido de 66,9% a 77,8% e Xu et al.(2002) de 30,0% a 55,0%, utilizando reatores de colunas de bolhas, tratando esgotos sanitários. Tais valores comparados ao presente trabalho corroboram com a proposta da utilização do reator *air-lift* para melhorar a transferência de massa do ozônio.

5.2.1.2. pH e Temperatura

O pH do efluente foi ajustado para cada ensaio de acordo com o planejamento estatístico. Porém durante as reações de oxidação com ozônio, houveram variações no pH, que podem ser observadas na Figura 14.

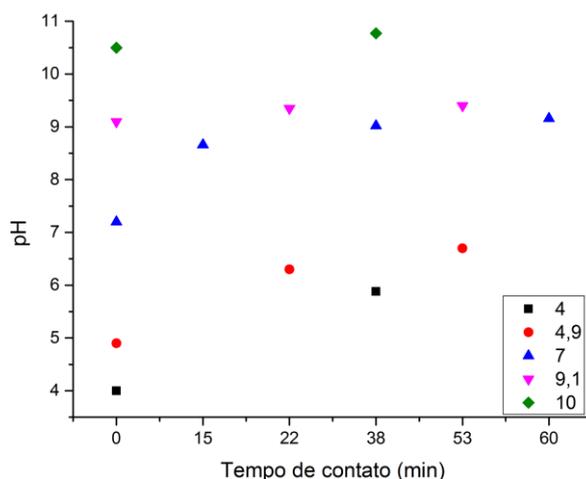


Figura 14. Variação do pH do efluente durante o processo de ozonização nos ensaios com os respectivos pH iniciais.

Durante a ozonização, os ânions hidroxila são convertidos a radicais hidroxila, que atuam nas reações indiretas. Em todos os experimentos foi verificado um aumento no pH. Uma das hipóteses para a ocorrência desse fenômeno pode ser o *stripping* de CO₂, visto que o CO₂ é um dos principais

produtos finais da digestão anaeróbia (STUMM, MORGAN, 2012). O aumento do pH também foi observado por Silva (2008).

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, em uma temperatura média de 21,3°C, sendo a temperatura mínima registrada de 19,8°C e a máxima de 23,7°C. Assim, a variação de temperatura entre os experimentos não teve uma significância relevante.

5.2.1.3. Condutividade e Turbidez

O comportamento da condutividade nas amostras de efluente coletado nos diversos experimentos pode ser visualizado na Figura 15.

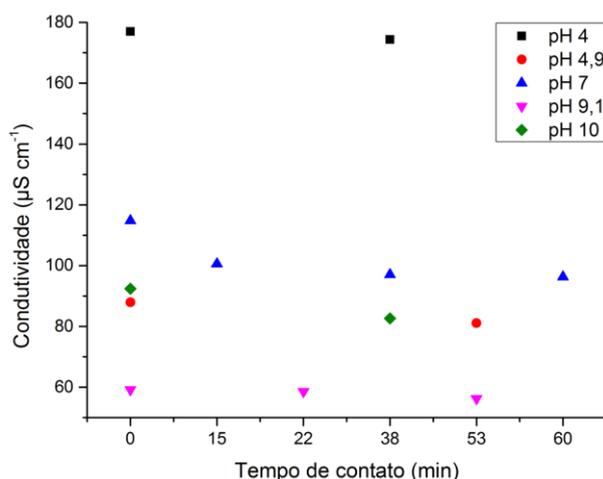


Figura 15. Comportamento da condutividade do efluente tratado durante os experimentos realizados.

Assim como observado no estudo exploratório, em todos os experimentos realizados foi possível observar a diminuição da condutividade do efluente.

No ensaio de pH 4 foram verificados os maiores valores de condutividade, variando entre 177 $\mu\text{S/cm}$ a 174 $\mu\text{S/cm}$. Nesse mesmo pH foi verificado a maior transferência de massa do ozônio para o meio líquido. Tal

condutividade pode ocorrer devido a uma maior concentração de sais inorgânicos no meio.

Segundo Zhang (2008), a presença de sais inorgânicos reduz a coalescência das bolhas de ozônio no meio aquoso, o que leva a uma maior transferência de massa. Isso se deve a força iônica, a carga acumulada na superfície das bolhas e a força repulsiva que dificulta a interação eletrostática atrativa entre as bolhas.

Analisando a turbidez do efluente durante os ensaios, foi observado um aumento em todos os pH analisados, assim como observado na Figura 16.

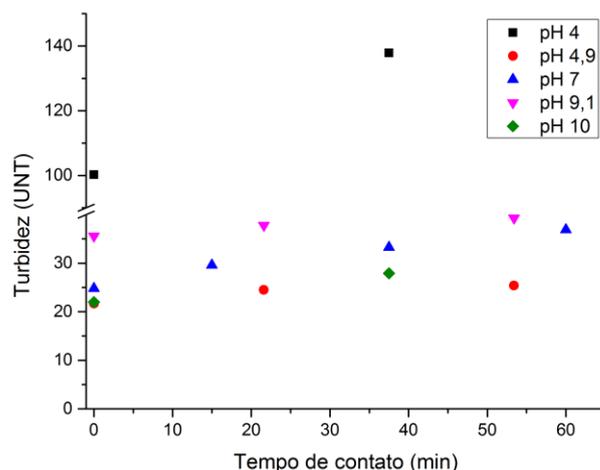


Figura 16. Comportamento da turbidez do efluente tratado durante os experimentos realizados.

Em alguns ensaios o aumento foi pouco significativo, porém no ensaio em pH 10 houve um aumento considerável. O efluente utilizado, sendo proveniente de um processo anaeróbico pode conter altas concentrações de ácidos carboxílicos, visto que são intermediários na digestão anaeróbia. Segundo Becker e Omelia (1996), a presença de ácidos carboxílicos durante o processo de ozonização pode levar a formação de compostos com cátions cálcio ou alumínio. Tais compostos tendem a precipitar, assim elevando a turbidez do meio.

5.2.1.4. Matéria orgânica

A degradação da matéria orgânica ao longo do tratamento foi avaliada por vários parâmetros, como: DQO das amostras brutas e filtradas e carbono orgânico total. A variação das concentrações de matéria orgânica em termos de DQO bruta pode ser verificada na Figura 17. As eficiências de remoção podem ser verificadas na Figura 18.

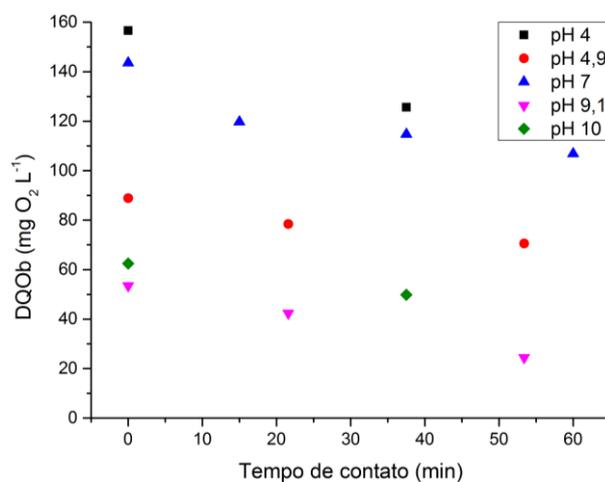


Figura 17. Variação nas concentrações de matéria orgânica em termos de DQOb nos experimentos realizados.

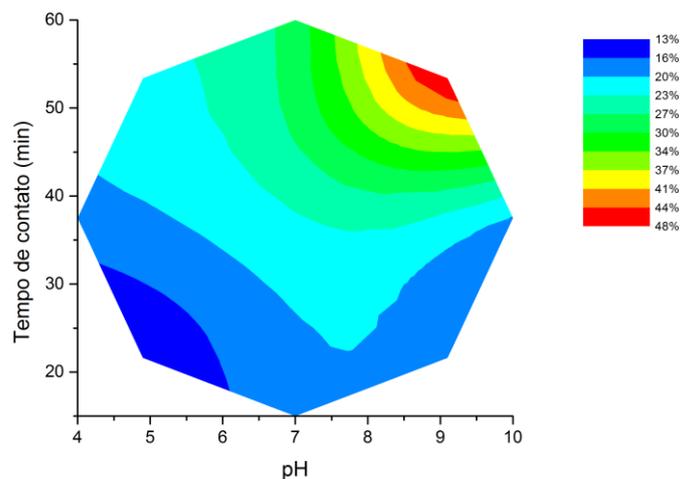


Figura 18. Representação gráfica da eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQOb nos experimentos realizados.

Em todos os experimentos foi observado a degradação da matéria orgânica e termos de DQOb. As maiores eficiências de remoção ocorreram em pH básico, próximo a 9.

No ensaio com pH 4, foi verificado uma DQO inicial de 157 mgO₂/L, após 38 minutos de ensaio foi verificada uma DQO de 126 mgO₂/L, assim representando uma remoção de 19% da matéria orgânica inicial.

Para o pH de 4,9 foi verificado uma DQO inicial em 89 mgO₂/L. Após 22 minutos de reação a DQO apresentou valores em 78 mgO₂/L, e após 56 minutos, 70 mgO₂/L. De tal forma, a remoção de matéria orgânica em termos de DQO alcançou 12% em 22 minutos e 21% em 56 minutos.

Para ensaios em pH 7, a concentração de matéria orgânica em termos de DQO iniciou em 144 mgO₂/L. Após 15 minutos a DQO diminuiu para 120 mgO₂/L. No tempo de 38 minutos de reação a DQO foi de 115 mgO₂/L e após 60 minutos alcançou um valor de 107 mgO₂/L. Assim foram verificadas eficiências de remoção de 16%, 20% e 25% para os tempos de 15, 38 e 60 minutos, respectivamente.

Em pH 9 foram verificadas as maiores eficiências de remoção. A concentração de matéria orgânica inicial, em termos de DQO foi de 53 mgO₂/L. Após 22 minutos, a DQO alcançou valor em 42 mgO₂/L, após 56 minutos o valor verificado foi 24 mgO₂/L. Assim, foram observadas eficiências de remoção de 20% em 22 minutos e 54% em 56 minutos.

Para o pH 10, o valor inicial de DQO observado foi 62 mgO₂/L. Após 38 minutos de reação, a concentração de matéria orgânica em termos de DQO decresceu para 50 mgO₂/L. Assim, foi observada uma remoção de 19%.

O comportamento na remoção da matéria orgânica solúvel foi verificado através da DQO nas amostras filtradas, assim como descrito na Figura 19. As eficiências de remoção de matéria orgânica solúvel são descritas na Figura 20.

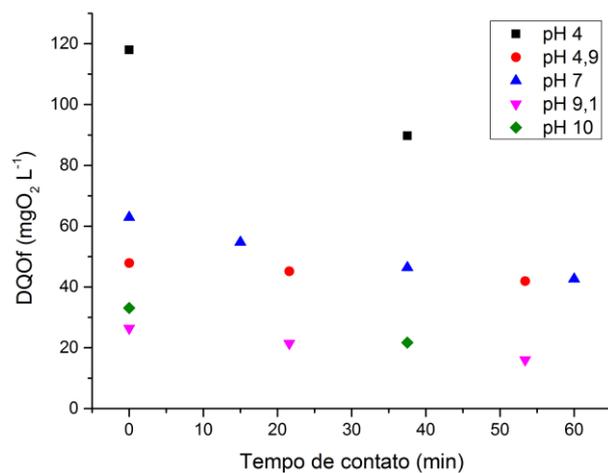


Figura 19. Variação nas concentrações de matéria orgânica em termos de DQOf nos experimentos realizados.

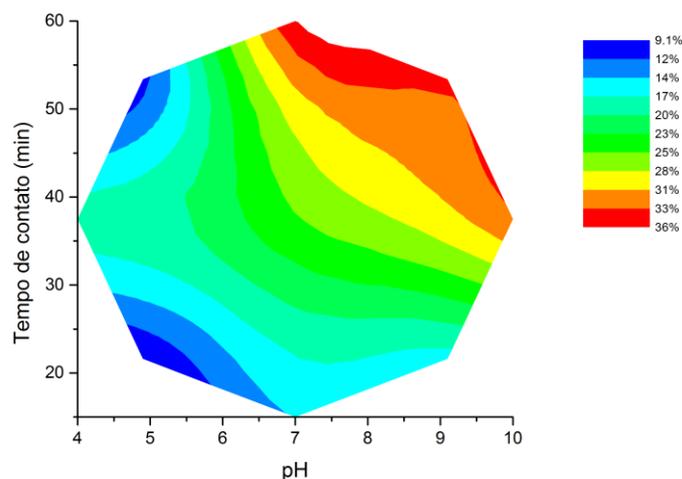


Figura 20. Representação gráfica da eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQOf nos experimentos realizados.

Em todos os experimentos foi observado a degradação da matéria orgânica e termos de DQOf. As maiores eficiências de remoção ocorreram em pH básico, 9.

No ensaio com pH 4, foi verificado uma DQO inicial de 111 mgO₂/L, após 38 minutos de ensaio foi verificada uma DQO de 89 mgO₂/L, assim representando uma remoção de 19% da matéria orgânica inicial.

Para o pH de 4,9 foi verificado uma DQO inicial em 46 mgO₂/L. Após 22 minutos de reação a DQO apresentou valores em 45 mgO₂/L, e após 56 minutos, 41 mgO₂/L. De tal forma, a remoção de matéria orgânica em termos de DQO alcançou 2% em 22 minutos e 10% em 56 minutos.

Para ensaios em pH 7, a concentração de matéria orgânica em termos de DQO iniciou em 62 mgO₂/L. Após 15 minutos a DQO diminuiu para 54 mgO₂/L. No tempo de 38 minutos de reação a DQO foi de 46 mgO₂/L e após 60 minutos alcançou um valor de 42 mgO₂/L. Assim foram verificadas eficiências de remoção de 13%, 25% e 32% para os tempos de 15, 38 e 60 minutos, respectivamente.

Em pH 9 foram verificadas as maiores eficiências de remoção. A concentração de matéria orgânica inicial, em termos de DQO foi de 26 mgO₂/L. Após 22 minutos, a DQO alcançou valor em 21 mgO₂/L, após 56 minutos o valor verificado foi 16 mgO₂/L. Assim, foram observadas eficiências de remoção de 19% em 22 minutos e 38% em 56 minutos.

Para o pH 10, o valor inicial de DQO observado foi 33 mgO₂/L. Após 38 minutos de reação, a concentração de matéria orgânica em termos de DQO decresceu para 22 mgO₂/L. Assim, foi observada uma remoção de 33%.

Na Figura 21 são apresentados os dados sobre a variação do COT nos experimentos realizados. Em todos os experimentos foi observada a degradação da matéria orgânica.

Em pH 4 foi observada uma remoção de 26%, com os valores de COT variando entre 68 ppm no início do tratamento a 50 ppm após 38 minutos.

Em pH 4,9 foi observada uma concentração de TOC inicial de 35 ppm, após 22 minutos a concentração decaiu para 18 ppm, e em 56 minutos a concentração determinada foi de 19 ppm. Tais valores representam remoção de 48% nos primeiros 22 minutos, com uma queda na remoção após 56 minutos, com 45%.

Para os ensaios em pH 7, foi verificada uma concentração inicial de 71 ppm, após 15 minutos a concentração decaiu para 67 ppm. Em 38 minutos

a concentração observada foi de 63 ppm. Ao final do ensaio, com 60 minutos, foi determinada uma concentração de 54 ppm.

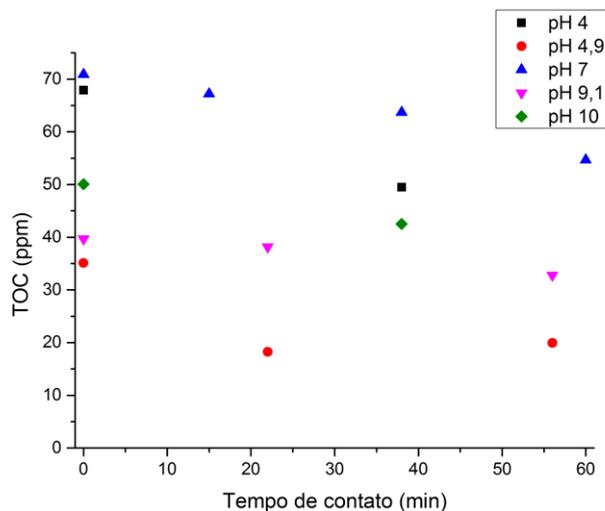


Figura 21. Variação nas concentrações de matéria orgânica em termos de TOC nos experimentos realizados.

Para os experimentos em pH 9,1 foi verificada uma concentração inicial de 39 ppm. Após 22 minutos, a concentração decaiu para 38 ppm, e em 56 minutos foi verificada uma concentração de 32 ppm. Assim as eficiências de remoção foram de 2% em 22 minutos e 18% em 56 minutos.

Em pH 10, a concentração de matéria orgânica em termos de TOC foi de 50 ppm. Após 38 minutos de reação foi verificada uma concentração de 42 ppm. Assim, foi verificada uma remoção de 16% na matéria orgânica em termos de TOC.

As MEE realizadas nos diversos ensaios são apresentadas na Figura 22 até a Figura 26. Em todos os ensaios é possível verificar a degradação de todos os cromóforos analisados. Nas figuras os picos descritos são: **A** ácidos húmicos ($\lambda_{excit} = 230 \text{ nm}$; $\lambda_{emiss} = 400-500 \text{ nm}$), **B** tirosina ($\lambda_{excit} = 230-275 \text{ nm}$; $\lambda_{emiss} = 310 \text{ nm}$), **T₁** e **T₂** triptofano ($\lambda_{excit} = 290 \text{ nm}$; $\lambda_{emiss} = 350 \text{ nm}$) e **M** matéria orgânica aromática ($\lambda_{excit} = 310-320 \text{ nm}$; $\lambda_{emiss} = 420 \text{ nm}$).

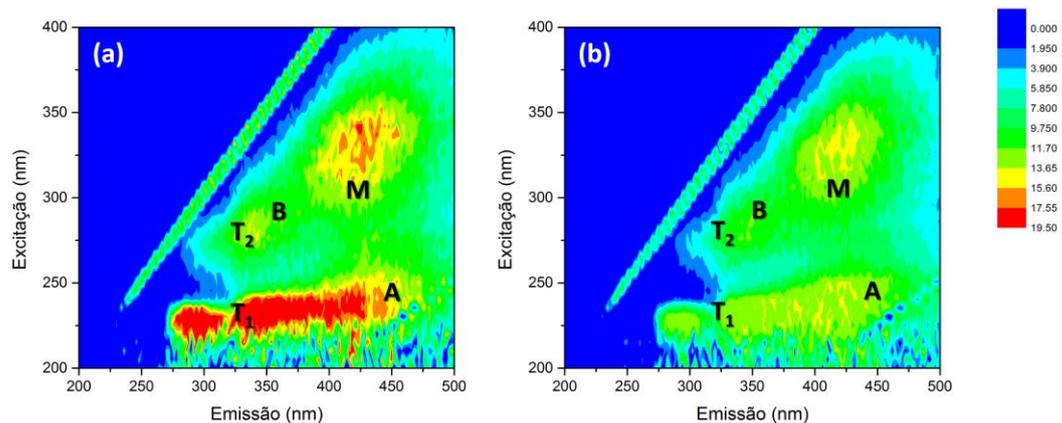


Figura 22. MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 4 com (a) 0 minutos, (b) 38 minutos de tempo de contato.

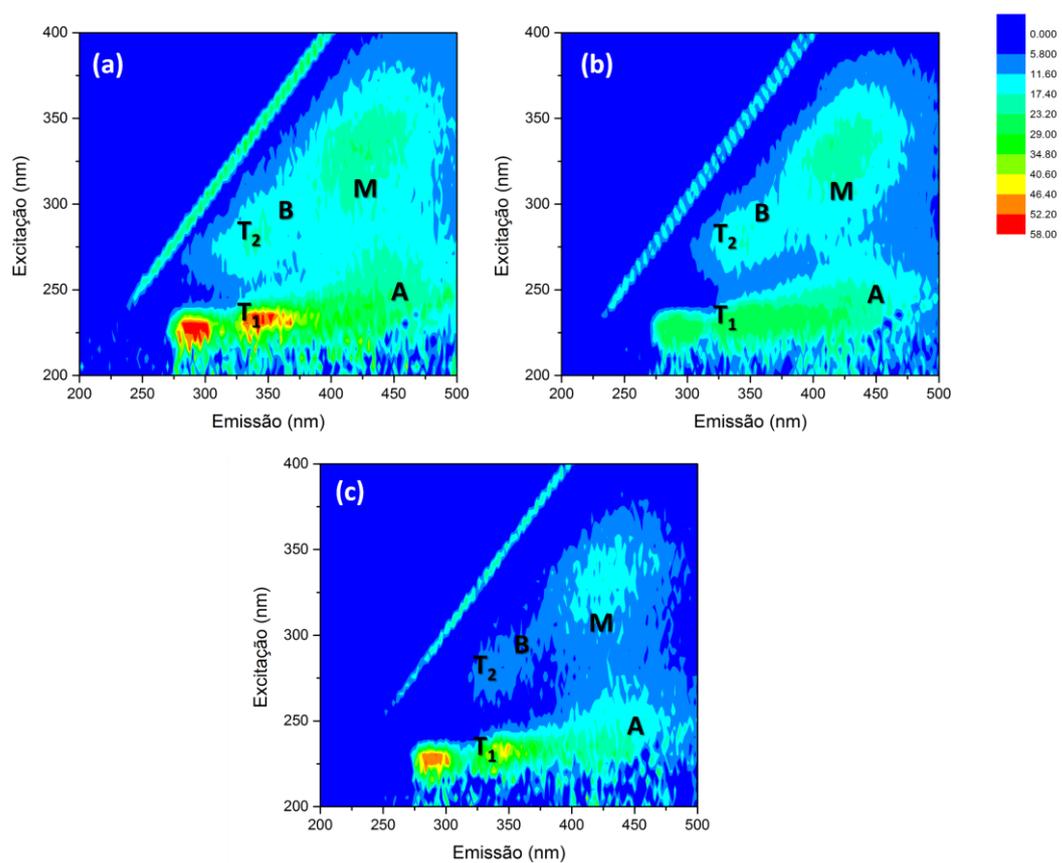


Figura 23. MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 4,9 com (a) 0 minutos, (b) 22 minutos, (c) 53 minutos de tempo de contato.

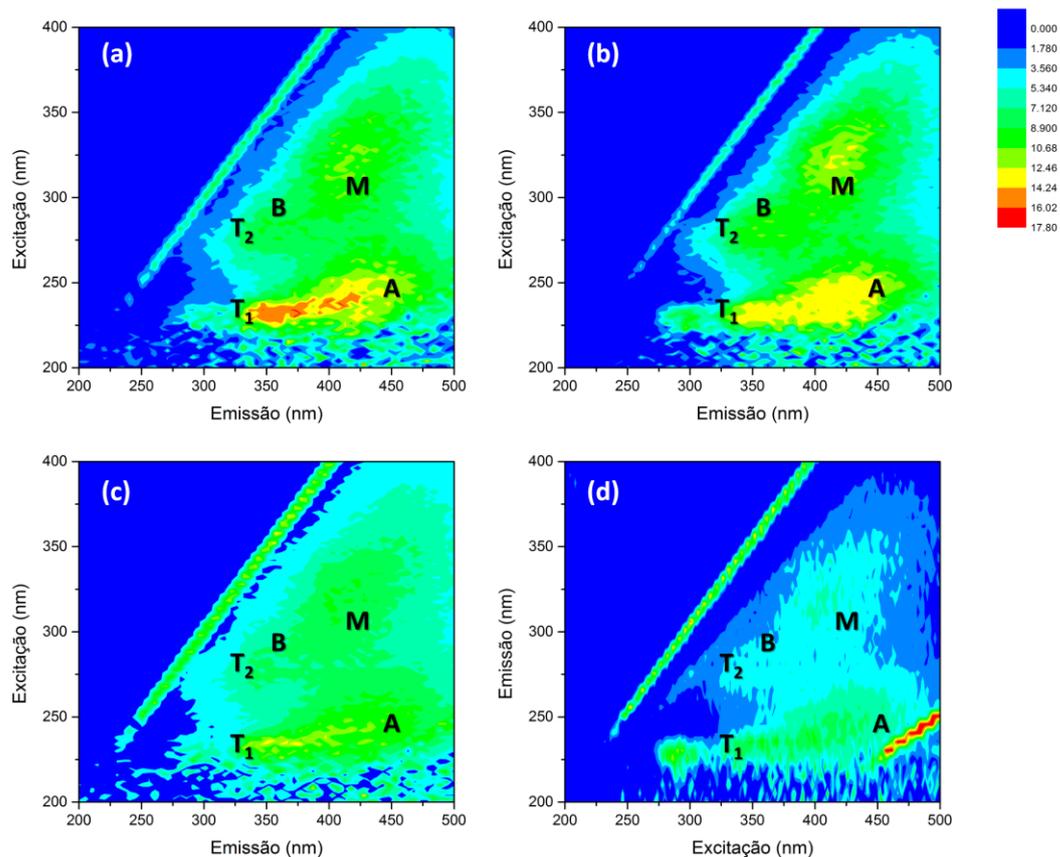


Figura 24. MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 7 com (a) 0 minutos, (b) 15 minutos (c) 38 minutos e (d) 60 minutos de tempo de contato.

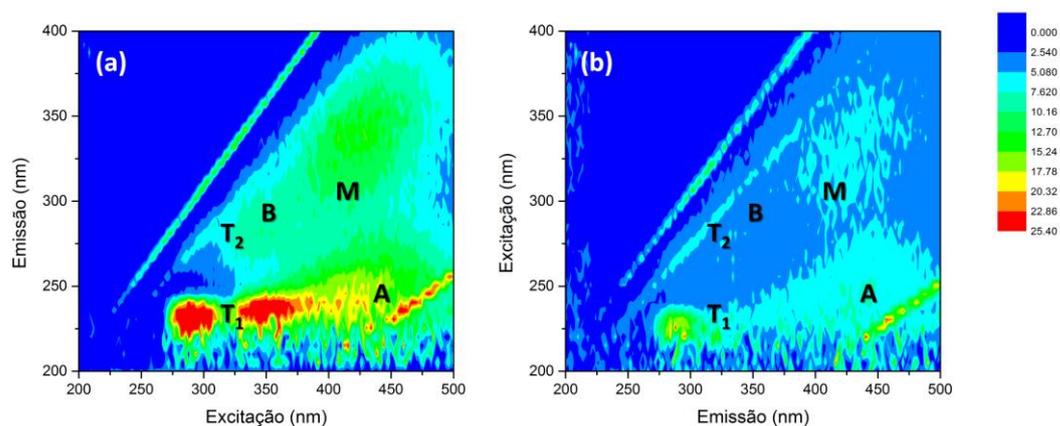


Figura 25. MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 9,1 com (a) 0 minutos, (b) 53 minutos de tempo de contato.

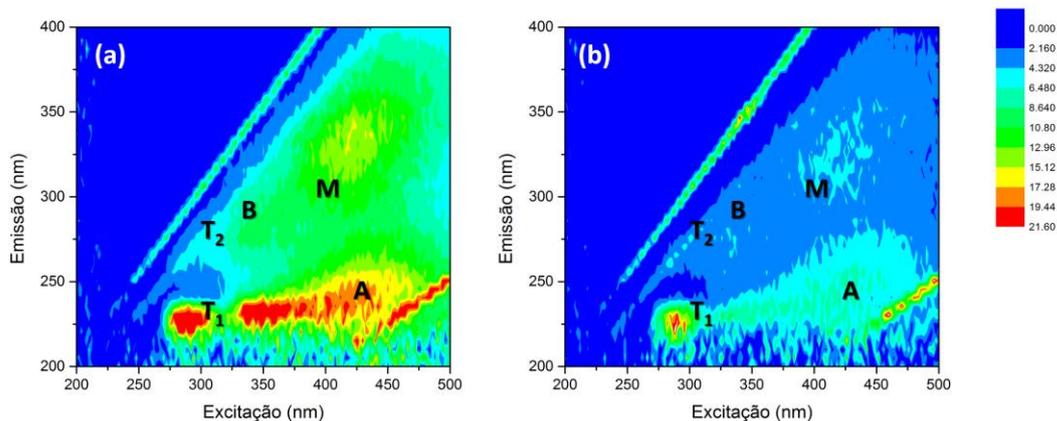


Figura 26. MEE das amostras de efluente no ensaio em pH 10 com (a) 0 minutos, (b) 38 minutos de tempo de contato.

As diversas formas de caracterização de matéria orgânica em corpos hídricos realizadas através da técnica de fluorescência são de extrema importância no monitoramento da qualidade de águas e esgotos. A espectroscopia e espectrometria de fluorescência podem ser aplicadas para o monitoramento da matéria orgânica em tempo real em uma ETE ou ETA. Além disso, essa técnica dispensa a utilização de reagentes ou medidas indiretas (CARSTEA, 2012).

A espectroscopia UV-Vis também pode ser utilizada para o monitoramento de matéria orgânica aromática. Os espectros UV-Vis das amostras coletadas nos experimentos realizados podem ser visualizados na Figura 27.

Assim como mostram as MEE, os espectros de UV-Vis corroboram com a hipótese da degradação de matéria orgânica aromática. Em todos os espectros é possível observar uma diminuição na absorvância na região do UV, principalmente nas bandas próximas a 254 nm. A absorção em tais bandas caracteriza a presença de substâncias aromáticas na amostra (WESTERHOFF et al., 1999).

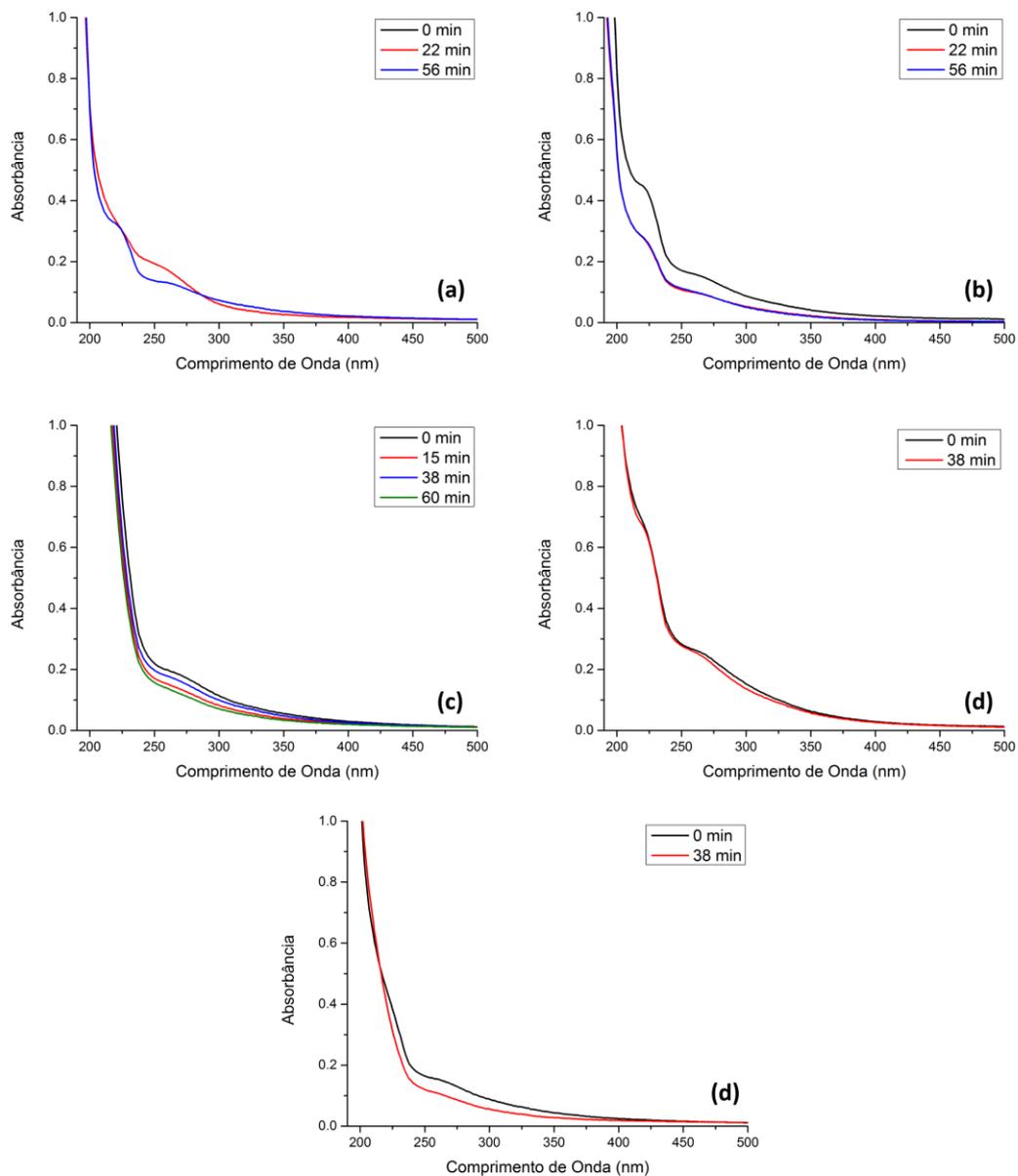


Figura 27. Espectros UV-Vis das amostras coletadas nos diversos experimentos, onde (a) pH 4; (b) pH 4,9; (c) pH 7; (d) pH 9,1 e (e) pH 10.

5.2.2. Determinação do modelo estatístico

O delineamento experimental realizado e as variáveis resposta quanto a remoção de matéria orgânica em termos de DQO estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Combinação das variáveis codificadas e decodificadas e respectivas variáveis resposta

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas		Variáveis resposta Eficiência na remoção (%)	
	pH	t (min)	pH	t (min)	DQOb	DQOf
1	(-)	(-)	4,9	21,6	13±0,3	9±0,7
2	(+)	(-)	9,1	21,6	18±2,4	16±4,7
3	(-)	(+)	4,9	53,4	22±1,8	11±3,5
4	(+)	(+)	9,1	53,4	47±4,8	34±9,5
5	(-1,414)	0	4,0	37,5	18±2,7	18±5,4
6	(+1,414)	0	10,0	37,5	19±2,0	33±4,0
7	0	(-1,414)	7,0	15,0	19±0,7	15±1,3
8	0	(+1,414)	7,0	60,0	28±1,4	36±2,9
9	0	0	7,0	37,5	22±3,2	29±6,5
10	0	0	7,0	37,5	24±0,1	21±0,1

Legenda: t: Tempo de contato (min), DQOb: DQO bruta, DQOf: DQO filtrada

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, o melhor desempenho na remoção de matéria orgânica em termos de DQO ocorreu no ensaio 4, em um pH de 9,1 em um tempo de contato de 53,4 minutos.

Para a determinação dos efeitos, foram utilizados os dados referentes a DQOf, visto que apresentou o maior coeficiente de regressão ($R^2=0,79811$). Para um melhor ajuste dos dados, foi utilizado um nível de confiança de 90% com um nível de significância alfa de 0,1%.

O coeficiente de regressão encontrado é reativamente baixo quando comparado a outros trabalhos de tratamentos físico químicos de efluentes (TORO, 2016). Uma das hipóteses para a explicação deste fato pode ser a utilização de efluente não sintético. Durante os ensaios não há um controle da composição, condutividade, concentração de agentes sequestrantes de ozônio entre outros fatores. Esses fatores dificultam a comparação entre os

ensaios, visto que para cada ensaio a composição química do efluente pode ser diferente.

Os efeitos estimados através da análise estatística são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Efeitos estimados para a remoção de matéria orgânica em termo de DQOf

	Efeitos	Erro Padrão ¹	T	p-valor	Erro Padrão ²
Média/Intercepto	25,0615	4,7371	5,2905	0,0061	4,737111
pH (L)	12,6781	4,7375	2,6761	0,0495	2,368735
pH (Q)	-3,5675	6,2678	-0,5692	0,5997	3,133913
Tempo de contato (L)	12,3547	4,7375	2,6079	0,0496	2,368735
Tempo de contato (Q)	-3,7211	6,2678	-0,5937	0,5847	3,133913
pH x Tempo de contato	7,8593	6,6993	1,1732	0,3058	3,349644

Legenda: (L) – Linear; (Q) – Quadrático; ¹Erro padrão do efeito; ²Erro padrão do coeficiente; T – t de *Student*

É possível observar que na remoção de matéria orgânica, somente os fatores pH linear e Tempo de contato linear causaram efeitos significativos ao nível de 10% de significância, pois apresentaram p-valor menores que 0,1.

As significâncias estatísticas dos fatores pode ser visualizada através do gráfico de Pareto, apresentado na Figura 28.

A análise do gráfico de Pareto corrobora com os dados obtidos através do p-valor dos efeitos, apresentados na Tabela 7. As variáveis significativas são representadas pelas colunas situadas a direita da linha vermelha. É possível observar que dentre os fatores e interações propostas, somente o fator pH linear e o fator Tempo de contato linear são significativos para o modelo estatístico proposto.

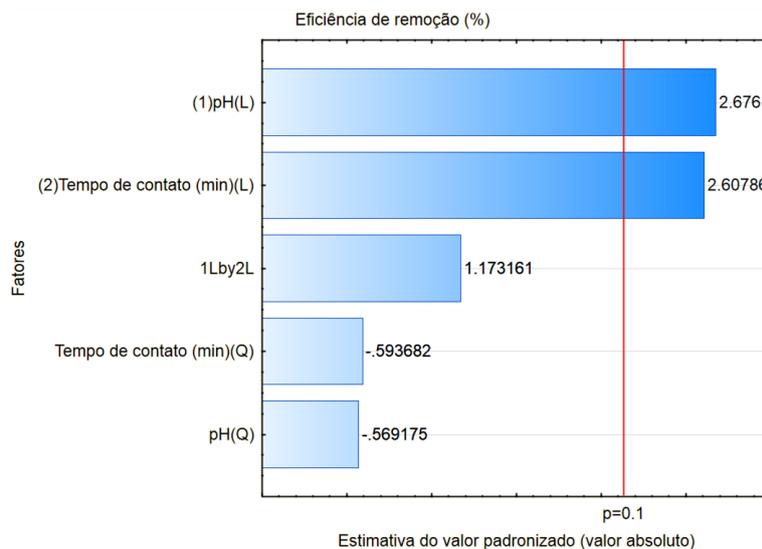


Figura 28. Gráfico de Pareto para os fatores e interações, e respectivos efeitos.

Através da análise de variância (ANOVA), foi possível elaborar um modelo matemático de regressão para a variável resposta, assim como descrito na Tabela 8.

Tabela 8. Análise de variância e coeficientes de regressão para o modelo estatístico proposto.

	Coef.	Erro padrão	t	p-valor	-90.%	+90.%
Média/Intercepto	22,1465	1,9367	11,4352	0,0000	18,4773	25,8158
pH (L)	6,3391	2,1655	2,9274	0,0221	2,2364	10,4417
Tempo de contato (L)	6,1773	2,1655	2,8527	0,0246	2,0747	10,2800

Legenda: Coef.: Coeficientes de regressão, T: t de *Student*, -90%: Limite de confiança inferior, +90%: Limite de confiança superior.

Assim a determinação do modelo pode ser realizada, através da determinação dos coeficientes. O modelo matemático para a remoção de matéria orgânica em termos de DQOf é descrito pela Equação 7.

$$R = 22,1465 + 6,3391pH + 6,1773t \quad (7)$$

Onde, R = Eficiência na remoção de matéria orgânica em termos de DQOf

pH = potencial hidrogeniônico do meio

t = tempo de contato (min)

Para verificar a validade do modelo de regressão, foi realizada a verificação da distribuição dos resíduos em função do número de ensaios e a probabilidade normal em função das variáveis resposta, assim como descrito pela Figura 29 e Figura 30.

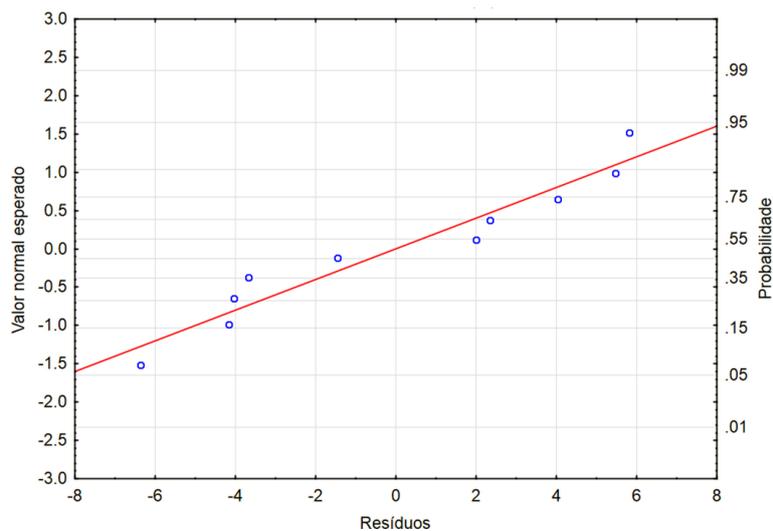


Figura 29: Gráfico da normalidade dos resíduos em função do valor normal esperado.

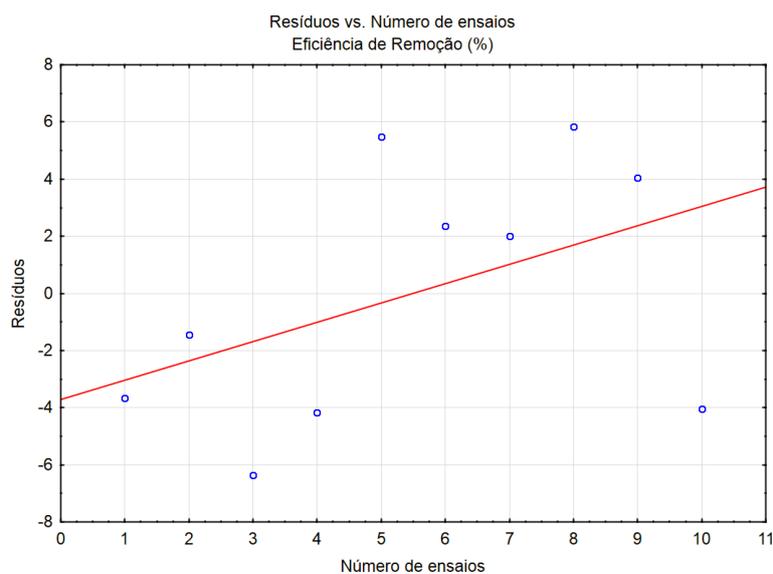


Figura 30: Representação gráfica dos resíduos em função do número de ensaios.

Na Figura 30, a distribuição aleatória dos resíduos em razão do número de ensaios indica que os erros são igualmente distribuídos, independentemente da variação dos fatores utilizados no experimento. Na Figura 29 é possível observar a normalidade dos dados, sendo possível observar os valores obtidos próximos da reta vermelha, o que indica uma boa correlação do modelo com o processo de ozonização realizado.

Para as variáveis resposta, foram construídos gráficos de superfície de resposta e curvas de nível, assim como descrito pela Figura 31 e Figura 32.

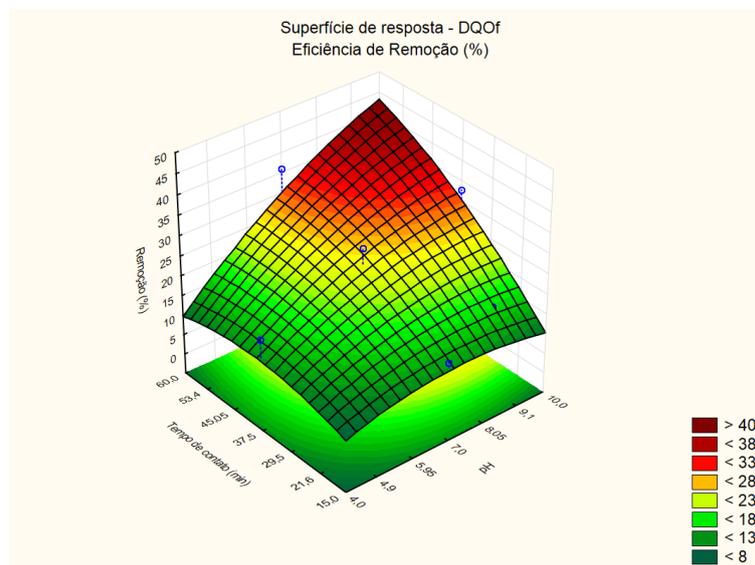


Figura 31: Gráfico da superfície de resposta para a eficiência de degradação de matéria orgânica em termos de DQOf em função do tempo de contato e pH

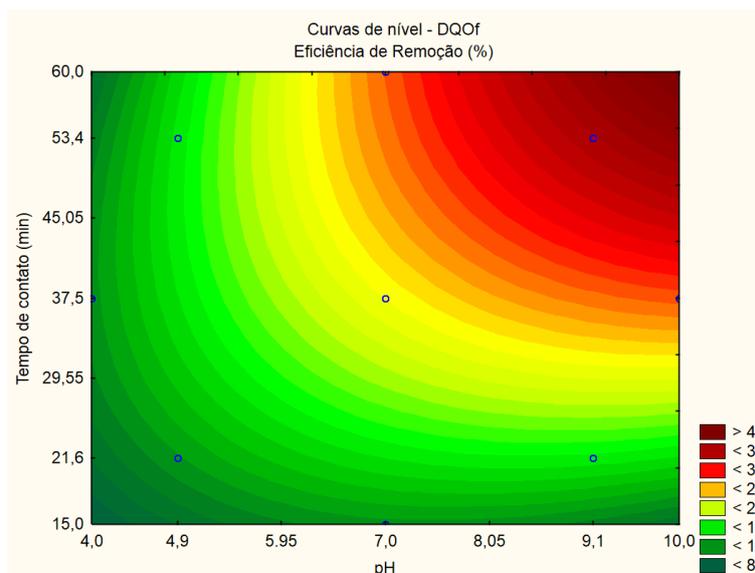


Figura 32: Representação gráfica das curvas de nível para a eficiência de degradação de matéria orgânica em termos de DQOf em função do tempo de contato e pH

Através da Figura 31 e da Figura 32, é possível observar que a eficiência de remoção tem seus maiores valores em pH básicos. Os pontos em vermelho representam as maiores eficiências. Estes valores corroboram com os resultados experimentais, onde foi constatado a melhor remoção em pH 9,1 em um tempo de contato de 56 minutos.

O modelo estatístico obtido apresentou $R^2 = 0,70473$. Dessa forma, o presente modelo pode prever matematicamente 70% das respostas de eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQOf.

5.2.3 Validação do método

Para a validação do método, foi realizada a análise de desejabilidade através do software *Statistica 10*. Os gráficos obtidos na análise podem ser observados na Figura 33.

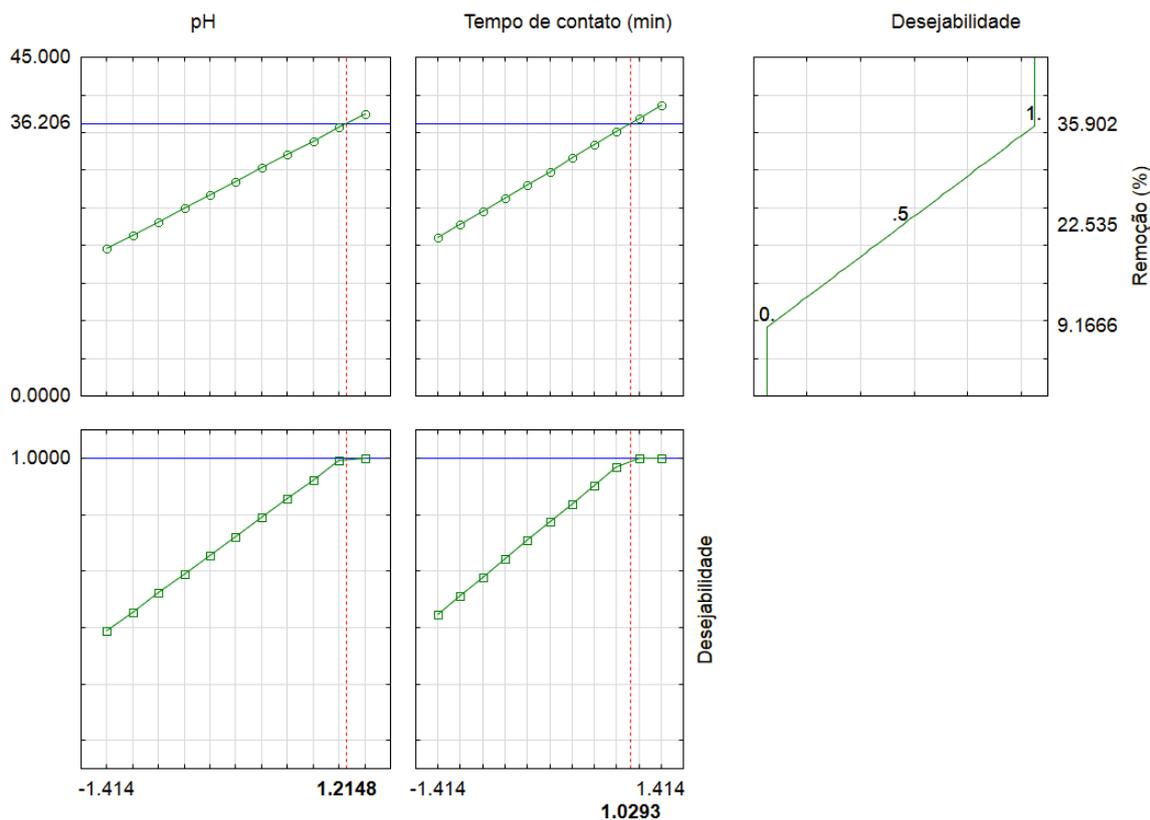


Figura 33. Desejabilidade do planejamento estatístico para a remoção de matéria orgânica em termos de DQOf.

Na Figura 33, é possível observar um conjunto de linhas verdes, azuis e vermelhas. As linhas com pontos verdes indicam os dados da variável resposta, ou seja, a eficiência na remoção de matéria orgânica. A linha azul indica o ponto ótimo de cada variável, e a linha vermelha indica o ponto de melhor desempenho para as variáveis, demonstrando a condição ótima.

Realizando a decodificação dos valores ótimos de pH e tempo de contato, 1,2148 e 1,0293; respectivamente foram obtidos os valores reais. Para a variável pH foi encontrado um valor de 9,56 e para o tempo de contato foi verificado um tempo de 53 minutos. Tais dados são concordantes com os valores observados experimentalmente, de tal forma é observado um bom ajuste do modelo.

Para a validação do método na condição ideal, foram realizados estudos cinéticos da degradação de matéria orgânica, cujos resultados serão discutidos no item 5.3.1.

5.3. Estudos cinéticos

5.3.1. Degradação de matéria orgânica

Conforme citado anteriormente, os estudos cinéticos da degradação de matéria orgânica foram realizados na condição ótima determinada pelo ensaio de desejabilidade.

Aplicando a Equação 7 aos valores decodificados do ensaio de desejabilidade, temos que o ensaio para o pH 9,56 em um tempo de contato de 53 minutos, a remoção de matéria orgânica em termos de DQOf alcançará 36%.

Para a validação do modelo, foi realizado um estudo cinético para a degradação de matéria orgânica em termos de DQOf. Os dados referentes ao ensaio e ajuste cinético estão representados na Tabela 9.

Tabela 9. Cinética de degradação de matéria orgânica em termos de DQO para a condição ótima.

Tempo	DQOf (mgO ₂ /L)	ln (DQOf/(mgO ₂ /L))
0	84,0±1,41	4,43±0,02
5	73,0±0,71	4,29±0,01
11	68,2±5,74	4,22±0,08
16	66,9±6,10	4,20±0,09
21	61,6±4,74	4,12±0,08
27	61,0±4,45	4,11±0,07
32	59,3±3,27	4,08±0,06
37	55,5±2,71	4,02±0,05
42	53,5±3,24	3,98±0,06
48	53,3±3,07	3,98±0,06
53	51,9±2,39	3,95±0,05

Através dos dados, é possível verificar uma remoção de 38% de matéria orgânica em termos de DQOf. O resultado experimental sofreu um desvio de 2% do valor determinado pelo modelo estatístico, o que demonstra uma boa correlação dos dados. Assim é possível validar o modelo estatístico.

Para o estudo da cinética de reação os dados experimentais foram ajustados para cinética de reação de ordem zero e cinética de reação de primeira ordem. Os dados referentes ao ajuste cinético são abordados na Tabela 10.

Tabela 10. Ajustes cinéticos dos dados coletados no experimento.

Ordem de reação	r	R ²	k (1/s)
0	-0,9796	0,9545	0,4213
1	-0,99501	0,9888	1,080

O coeficiente de Pearson (r) indica a correlação linear entre duas variáveis, no caso a concentração de matéria orgânica (ou seu logaritmo neperiano) e o tempo de contato. O sinal negativo indica a correlação negativa, por se tratar de uma cinética de degradação. O coeficiente de correlação (R²) indica a proporção da variação na variável dependente que é previsível a partir da variável independente (DEVORE, 2006).

O modelo no qual ocorreu o melhor ajuste foi o de cinética de primeira ordem. A representação gráfica da cinética de degradação está apresentada na Figura .34. Devido à escassez de trabalhos utilizando processos de ozonização em esgotos sanitários, com a utilização de reatores *air-lift* a comparação do presente trabalho com outros autores é dificultada.

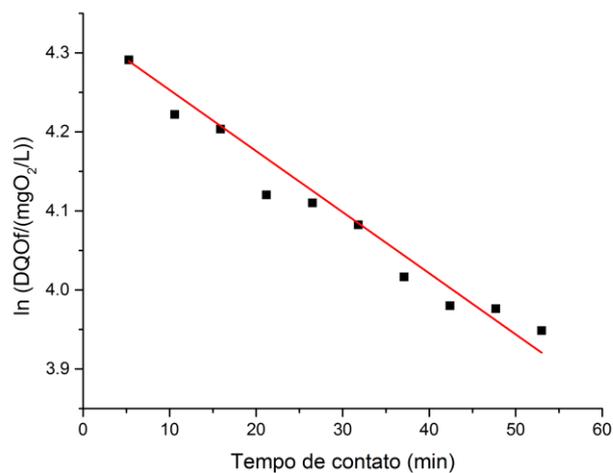


Figura 34. Cinética de primeira ordem para a degradação de matéria orgânica em termos de DQOf.

Analisando as propriedades ópticas das amostras de efluente coletado a longo do ensaio realizado, pode se notar uma diminuição na absorvância em 254 nm, assim como representado na Figura 35.

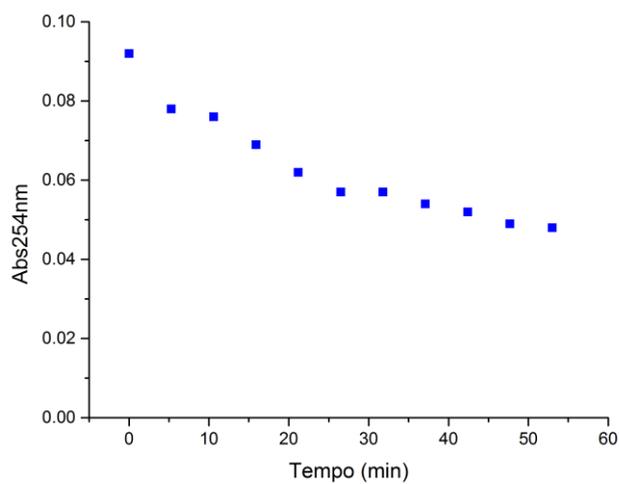


Figura 35. Variação na absorvância em 254 nm das amostras coletadas ao longo do experimento.

De tal forma é possível verificar a degradação de compostos aromáticos. Este fato é corroborado através das MEE apresentadas na Figura 36.

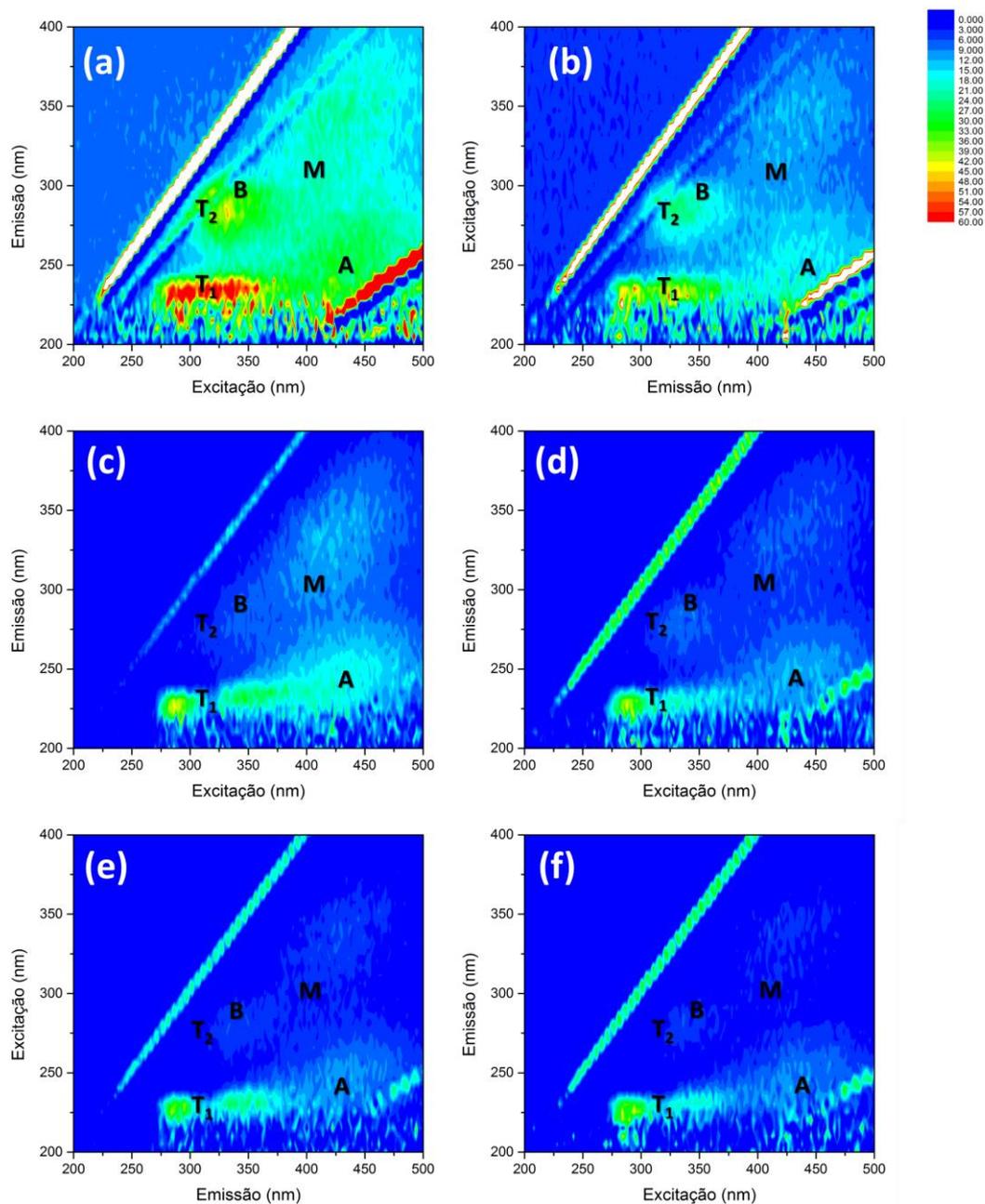


Figura 36. MEE das amostras de efluente no ensaio em (a) 0 , (b) 11, (c) 21, (d) 32, (e) 42 e (f) 53 minutos de ensaio.

5.3.2. Inativação de coliformes fecais e *Escherichia coli*

Os ensaios para a inativação de coliformes e *E. coli* foram realizados em uma vazão de gás de 8 L/min, em pH neutro, com uma duração de 60 minutos. Os resultados observados pelo teste Colilert® Quanti-Tray® podem ser observados na Figura 37.

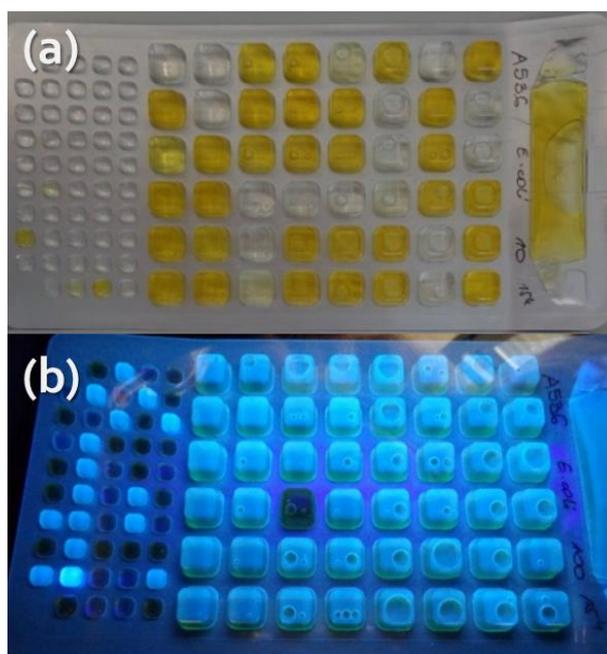


Figura 37. Resultados positivos e negativos para (a) Coliformes totais e (b) *Escherichia coli*.

Para a determinação do número mais provável, são verificados os “poços” com resultados positivos e negativos. Para os coliformes totais, a coloração amarela representa um sinal positivo. Para a *Escherichia coli*, a emissão de fluorescência sob luz UV indica o resultado positivo.

Os ensaios foram realizados de forma exploratória, para verificar o comportamento da inativação dos microrganismos, com a finalidade de otimizar a metodologia de diluição seriada do processo.

O gráfico representado na Figura 38 demonstra a variação no NMP de coliformes totais durante o experimento. O estudo foi baseado na variável CT, que corresponde à concentração (C, em mg/L) de ozônio no meio aquoso a ser mantida durante determinado tempo (T, em min) para conseguir desinfecção eficiente

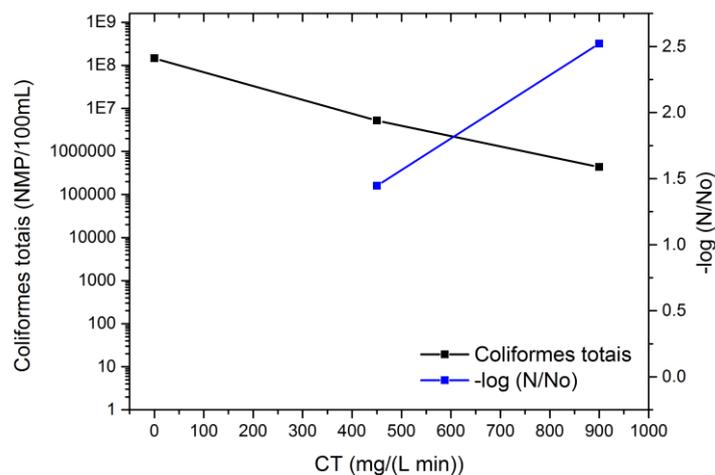


Figura 38. Comportamento da inativação de coliformes totais, durante o experimento.

É possível observar um valor inicial de $1,45 \cdot 10^8$ NMP/100 mL. Ao ser aplicado um CT de 450 mgO₃/(L min) observa-se um decaimento para $5,2 \cdot 10^6$ NMP/100 mL. Em um CT de 900 mgO₃/(L min) o valor cai a $4,35 \cdot 10^5$ NMP/100 mL. Tal resultado implica em uma diminuição de 2,5 unidades logarítmicas.

Analisando os dados da Tabela 2, pode se observar que os resultados experimentais se aproximam do determinado por Dias (2001). O autor demonstrou uma diminuição de 2,67 unidades logarítmicas com um CT de 1600 mgO₃/(L min).

Porém vários autores demonstraram resultados melhores, como Xu (2002) com uma diminuição de 4,05 unidades logarítmicas em um CT de 283 mgO₃/(L min). Vale ressaltar que a eficiência está fortemente correlacionada com a complexidade físico-química da amostra analisada.

Na Figura 39 é apresentado o perfil de inativação de *E. coli* durante o experimento realizado.

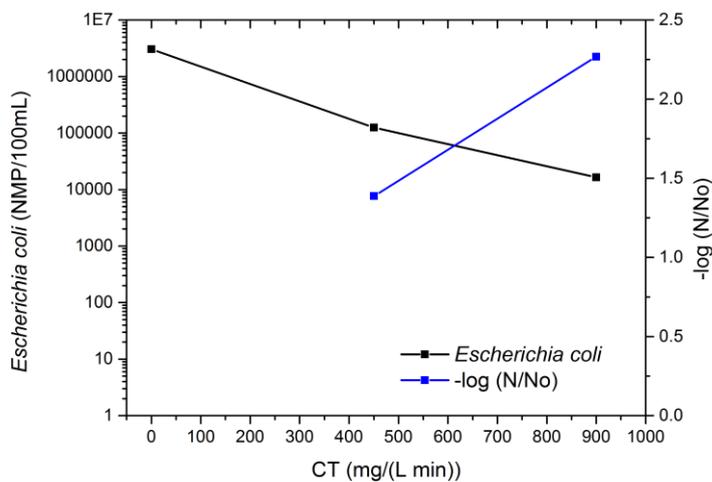


Figura 39. Comportamento da inativação de *E. coli*, durante o experimento.

É possível observar um valor inicial de $3,05 \cdot 10^6$ NMP/100 mL. Ao ser aplicado um CT de 450 mgO₃/(L min) observa-se um decaimento para $1,25 \cdot 10^5$ NMP/100 mL. Em um CT de 900 mgO₃/(L min) o valor cai a $1,64 \cdot 10^4$ NMP/100 mL. Tal resultado implica em uma diminuição de 2,26 unidades logarítmicas.

6. CONCLUSÃO

O processo de ozonização de efluente anaeróbio em reator *air-lift* se demonstrou eficiente na degradação de matéria orgânica e inativação de coliformes totais.

Utilizando análises físico-químicas e espectroscópicas, foi possível avaliar a capacidade do sistema em degradar matéria orgânica, principalmente de origem aromática e complexa.

A remoção de nutrientes nitrogenados e fosforados não obteve resultados satisfatórios, com baixas eficiências de remoção no decorrer dos ensaios.

A inativação de coliformes fecais e *E. coli* foi observada nos ensaios realizados, uma maior remoção pode ser alcançada em maiores tempos de contato.

Para trabalhos futuros, algumas melhorias podem ser alcançadas através de vários fatores, como:

- Aplicação de catalisadores de óxidos metálicos.
- Realização de estudos sobre a influência da condutividade do meio aquoso na coalescência das bolhas de gás.
- Adoção de outras tecnologias em conjunto com o sistema, para diminuir a turbidez do efluente.
- Utilização de um analito sintético, como ácidos húmicos ou proteínas, para um melhor estudo do comportamento do ozônio no processo.
- Estudo das propriedades fluidodinâmicas do reator, através de *softwares* CFD (*Computational Fluid Dynamics*)

REFERÊNCIAS

- AIYUK, Sunny et al. Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates—A review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 97, n. 17, p.2225-2241, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.015>. Disponível em: <<http://europepmc.org/abstract/med/16055328>>. Acesso em: 02 out. 2017.
- AL-MASHHADANI, Mahmood K.h.; WILKINSON, Stephen J.; ZIMMERMAN, William B.. Airlift bioreactor for biological applications with microbubble mediated transport processes. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 137, p.243-253, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.032>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250915004406?via=ihub>>. Acesso em: 02 out. 2017.
- ALMEIDA, Edna et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 5, p.818-824, out. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000500023>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500023>. Acesso em: 01 set. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro: NormatÉcnica, 1987. 22 p. Disponível em: <<http://licenciadorambiental.com.br/wp-content/uploads/2015/01/NBR-9.898-Coleta-de-Amostras.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2016.
- ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio de. **Físico-Química**: vol. 1. 9. ed. [s.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 2012. 416 p.
- AZEVEDO, Júlio César Rodrigues de et al. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA DA PLANÍCIE DE INUNDAÇÃO DO ALTO RIO PARANÁ. **Oecologia Australis**, [s.l.], v. 12, n. 01, p.66-77, ago. 2008. Oecologia Australis. <http://dx.doi.org/10.4257/oeco.2008.1201.06>. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/40836235_Caracterizacao_espectroscopica_da_materia_organica_dissolvida_da_planicie_de_inundacao_do_alto_rio_Parana>. Acesso em: 02 set. 2017.
- BECKER, William; O'MELIA, Charles R.. **Optimizing Ozonation for Turbidity and Organics (Toc) Removal by Coagulation and Flocculation**. [s.l.]: Amer Water Works Assn, 1996. 211 p. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=9zLZEJ820_8C&pg=PA128&ots=h0-ZT-YNDV&dq=increased turbidity in ozonation&hl=pt-BR&pg=PA137#v=onepage&q=increased turbidity in ozonation&f=false>. Acesso em: 24 ago. 2017.
- BEHIN, Jamshid et al. Ozone assisted electrocoagulation in a rectangular internal-loop airlift reactor: Application to decolorization of acid dye. **Journal Of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 8, p.171-178, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.10.003>. Disponível em: <<https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-3cbab45e-bae3-338a-8d5e-66f9d081109e>>. Acesso em: 01 out. 2017.
- BILOTTA, Patrícia; DANIEL, Luiz Antonio. Inativação de Indicadores Microbiológicos com Ozônio no Tratamento de Esgoto Sanitário Visando o

- Reuso de Água. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: investigación, desarrollo y práctica**, v. 4, n. 2, p. 48-56, 2011.
- BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. 4^a. ed. [S.l.]: Wiley-Blackwell, 2011. 781 p.
- BLATCHLEY, Ernest R et al. Ozone and UV254 Radiation for Municipal Wastewater Disinfection. **Water Environment Research**, [s.l.], v. 84, n. 11, p.2017-2029, 1 nov. 2012. Water Environment Federation. <http://dx.doi.org/10.2175/106143012x13373550426634>. Disponível em: <<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84869137862&origin=inward&txGid=243545cc00e34e4820514e1e35356429>>. Acesso em: 30 set. 2017.
- CARSTEA, Elfrida M.. Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for In-Situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems. **Water Pollution**, [s.l.], p.47-69, 24 fev. 2012. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/28979>. Disponível em: <[https://www.intechopen.com/books/water-pollution/fluorescence-spectroscopy-as-a-potential-tool-for-in-situ-monitoring-of-dissolved-organic-matter-in->](https://www.intechopen.com/books/water-pollution/fluorescence-spectroscopy-as-a-potential-tool-for-in-situ-monitoring-of-dissolved-organic-matter-in-). Acesso em: 05 out. 2017.
- CATALDO, Franco. Ozone Degradation of Biological Macromolecules: Proteins, Hemoglobin, RNA, and DNA. **Ozone: Science & Engineering**, [s.l.], v. 28, n. 5, p.317-328, out. 2006. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01919510600900290>. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510600900290>>. Acesso em: 13 set. 2017.
- COBLE, P.G. Characterisation of marine and terrestrial dissolved organic matter in seawater using excitationemission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 51, n.4, p. 325-346, 1996.
- DEVORE, Jay L.. **Probabilidade e estatística: para engenharia e ciências**. 6. ed. [s.l.]: Thomson Learning, 2006. 692 p.
- DIAS, Virgínia. **Radiação ultravioleta e ozônio aplicados como métodos alternativos de desinfecção de efluentes secundários de esgoto sanitário**. 2001. 167 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Hidráulica e Saneamento, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-26012017-104753/en.php>>. Acesso em: 13 maio 2017.
- DIVYA, A.h.; SOLOMON, P.a.. Effects of Some Water Quality Parameters Especially Total Coliform and Fecal Coliform in Surface Water of Chalakudy River. **Procedia Technology**, [s.l.], v. 24, p.631-638, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.151>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212017316302407>>. Acesso em: 22 out. 2017.
- EATON, Andrew D.; CLESCERI, Lenore S.; RICE, Eugeni W.; GREENBERG, Arnold. E. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation.
- ESCAMILLA-GARCÍA, Erandi et al. An air-lift biofilm reactor for the production of γ -decalactones by *Yarrowia lipolytica*. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 49, n. 9, p.1377-1382, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2014.05.011>. Disponível em:

- <https://www.researchgate.net/publication/262678820_An_air-lift_biofilm_reactor_for_the_production_of_g-decalactones_by_Yarrowia_lipolytica>. Acesso em: 01 set. 2017.
- FACILE, Nathalie et al. Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for Giardia and Cryptosporidium inactivation by ozone. **Water Research**, [s.l.], v. 34, n. 12, p.3238-3246, 15 ago. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00086-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00086-5). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400000865>>. Acesso em: 24 set. 2017.
- FILIPKOWSKA, Urszula et al. Effect of conditions of air-lift type reactor work on cadmium adsorption. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 32, n. 10, p.2024-2030, 1 jun. 2015. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-015-0022-1>. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-015-0022-1>>. Acesso em: 01 out. 2017.
- GAMAGE, Sujanie et al. Evaluation of Process Control Alternatives for the Inactivation of Escherichia coli, MS2 Bacteriophage, and Bacillus subtilis Spores during Wastewater Ozonation. **Ozone: Science & Engineering**, [s.l.], v. 35, n. 6, p.501-513, nov. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01919512.2013.833852>. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919512.2013.833852>>. Acesso em: 01 out. 2017.
- GONÇALVES, R. F. **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2003. 438 p. Disponível em: <<https://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/ProsabRicardo.pdf>>.
- GRABOWSKI, Lukasz Radoslaw. **Pulsed Corona in Air for Water Treatment**. 2006. 127 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2006. Disponível em: <<http://alexandria.tue.nl/extra2/200610478.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2017.
- GUPTA, Vinod Kumar et al. Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 2, n. 16, p.6380-6388, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2ra20340e>. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/ra/c2ra20340e#!divAbstract>>. Acesso em: 29 set. 2017.
- HANSEN, Angela M. et al. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. **Limnology And Oceanography**, [s.l.], v. 61, n. 3, p.1015-1032, 10 mar. 2016. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/lno.10270>. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/lno.10270/full>>. Acesso em: 02 out. 2017.
- HARRIS, Daniel C.. **Quantitative chemical analysis**. 8. ed. Nova York: W. H. Freeman And Company, 2010. 892 p.
- HAUGLAND, R. P. **Molecular Probes Handbook: A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies**. 11. ed. Waltham, Eua: Thermo Fisher Scientific, 2010. 1052 p. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/br/en/home/references/molecular-probes-the-handbook/introduction-to-fluorescence-techniques.html>>. Acesso em: 29 set. 2017.

HOIGNÉ, J.. The Chemistry of Ozone in Water. **Process Technologies For Water Treatment**, [s.l.], p.121-141, 1988. Springer US.

http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4684-8556-1_11. Disponível em:

<https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4684-8556-1_11>. Acesso em: 13 maio 2017.

HOIGNÉ, J.; BADER, H.. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I. **Water Research**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.173-183, jan. 1983. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90098-2](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(83)90098-2). Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/223885532_Rate_constants_of_reactions_of_ozone_with_organic_and_inorganic_compounds_in_water-I_Non-dissociating_organic_compounds>. Acesso em: 01 set. 2017.

HOIGNÉ, J.; BADER, H.. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II. **Water Research**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.185-194, jan. 1983. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90099-4](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(83)90099-4). Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135483900994>>. Acesso em: 13 set. 2017.

HOIGNÉ, J.; BADER, H.. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**, [s.l.], v. 10, n. 5, p.377-386, jan. 1976. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(76\)90055-5](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(76)90055-5). Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/223286716_The_Role_of_Hydroxyl_Radical_Reaction_in_Ozonation_Process_in_Aqueous_Solutions>. Acesso em: 01 out. 2017.

IACONI, Claudio di. Biological treatment and ozone oxidation: Integration or coupling?. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 106, p.63-68, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.007>. Disponível em:

<<http://europemc.org/abstract/med/22206914>>. Acesso em: 16 out. 2017.

IDEXX LABORATORIES, INC. **ISO 13843:2017**: Validação do método Colilert-18/Quanti-Tray para contagem de E. coli e bactérias coliformes em água. Westbrooke, Estados Unidos: Idexx, 2008. 23 p. Disponível em:

<http://www.idexx.it/pdf/it_it/water/7542-01-colilert-18-report-port.pdf>. Acesso em: 4 out. 2017.

JIN, Bo; YIN, Pinghe; LANT, Paul. Hydrodynamics and mass transfer coefficient in three-phase air-lift reactors containing activated sl. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, [s.l.], v. 45, n. 7, p.608-617, jul. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2005.08.007>. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270106000195>>. Acesso em: 02 out. 2017.

KHADRE, M.a.; YOUSEF, A. E.; KIM, J.-g.. Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review. **Journal Of Food Science**, [s.l.], v. 66, n. 9, p.1242-1252, nov. 2001. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15196.x>. Disponível em:

<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15196.x/abstract>>. Acesso em: 29 set. 2017.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, Anil K.. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 128, p.949-963, out. 2013. Elsevier BV.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23892280>>. Acesso em: 24 jun. 2017. KNAPIK, Heloise G. et al. Biodegradability of anthropogenic organic matter in polluted rivers using fluorescence, UV, and BDOC measurements. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 187, n. 3, p.103-118, 10 fev. 2015. Springer Nature.
- <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-015-4266-3>. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25666647>>. Acesso em: 02 out. 2017. KRAMER, T. A.; LIU, J.. Enumeration of Coliform Bacteria in Wastewater Solids Using Defined Substrate Technology. **Water Environment Research**, [s.l.], v. 74, n. 6, p.526-530, 1 nov. 2002. Water Environment Federation. <http://dx.doi.org/10.2175/106143002x140323>. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/wef/wer/2002/00000074/00000006/art00003>>. Acesso em: 02 out. 2017.
- LANGLAIS, Bruno; RECKHOW, David A.; BRINK, Deborah R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. [s.l.]: Crc Press, 1991. 592 p.
- LEE, Yunho et al. Inactivation efficiency of Escherichia coli and autochthonous bacteria during ozonation of municipal wastewater effluents quantified with flow cytometry and adenosine tri-phosphate analyses. **Water Research**, [s.l.], v. 101, p.617-627, set. 2016. Elsevier BV.
- <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.089>. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/303697329_Inactivation_efficiency_of_Escherichia_coli_and_autochthonous_bacteria_during_ozonation_of_municipal_wastewater_effluents_quantified_with_flow_cytometry_and_adenosine_tri-phosphate_analyses>. Acesso em: 01 set. 2017.
- LIMA, Ana Beatriz Barbosa Vinci. **Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio em sistema sequencial constituído de ozonização em processo biológico aeróbio**. 2004. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Hidráulica e Saneamento, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. Disponível em: <<http://bv.fapesp.br/pt/bolsas/98355/pos-tratamento-de-efluente-de-reator-anaerobio-em-sistema-sequencial-constituído-de-ozonizacao-em-pr/>>. Acesso em: 4 maio 2017.
- LIU, Jiayang et al. Efficiency of laccase production in a 65-L air-lift reactor for potential green industrial and environmental application. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 39, p.154-160, jan. 2013. Elsevier BV.
- <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.08.004>. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/271574377_Efficiency_of_laccase_production_in_a_65-L_air-lift_reactor_for_potential_green_industrial_and_environmental_application>. Acesso em: 01 set. 2017.
- MIRANDA, Nathalie Dyane. **Ozonização e peroxidação de efluente sanitário proveniente de alagados construídos e reator compartimentado anaeróbio/aeróbio visando reuso**. 2014. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2014.
- MOROZOV, P. A.; ERSHOV, B. G.. The influence of phosphates on the decomposition of ozone in water: Chain process inhibition. **Russian Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 84, n. 7, p.1136-1140, jan. 2010. Pleiades

Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036024410070101>. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1134/S0036024410070101>>. Acesso em: 02 set. 2017.

NOVULARI, A. **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reúso agrícola**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda./Fatec, 2013. 519 p.

PARASKEVA, Panagiota; GRAHAM, Nigel J. D.. Ozonation of Municipal Wastewater Effluents. **Water Environment Research**, [s.l.], v. 74, n. 6, p.569-581, 1 nov. 2002. Water Environment Federation.

<http://dx.doi.org/10.2175/106143002x140387>. Disponível em:

<<http://www.ingentaconnect.com/content/wef/wer/2002/00000074/00000006/art00009>>. Acesso em: 02 out. 2017.

PEURAVUORI, Juhani; KOIVIKKO, Riitta; PIHLAJA, Kalevi. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, [s.l.], v. 36, n. 18, p.4552-4562, nov. 2002. Elsevier BV.

[http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00172-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00172-0). Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402001720?via=ihub>>. Acesso em: 02 set. 2017.

QUEISSADA, Daniel Delgado et al. Epicoccum nigrum and Cladosporium sp. for the treatment of oily effluent in an air-lift reactor. **Brazilian Journal Of Microbiology**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.607-612, 2013. FapUNIFESP (SciELO).

<http://dx.doi.org/10.1590/s1517-83822013000200041>. Disponível em:

<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3833166/>>. Acesso em: 01 out. 2017.

RAHMADI, Puji; KIM, Young Ryun. Effects of different levels of ozone on ammonia, nitrite, nitrate, and dissolved organic carbon in sterilization of seawater. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 52, n. 22-24, p.4413-4422, 14 jun. 2013. Informa UK Limited.

<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.803702>. Disponível em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.803702>>.

Acesso em: 01 out. 2017.

RAMOS, Victor Santana. **Projeto, montagem e instrumentação de um reator "Airlift" para "Stripping" de etanol**. 2014. 84 f. Dissertação

(Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266094>>. Acesso em: 25 set. 2017.

RIVERA-TERCEROS, Paola et al. Production of poly(3-hydroxybutyrate) by Halomonas boliviensis in an air-lift reactor. **Journal Of Biological Research-thessaloniki**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.1-9, 3 ago. 2015. Springer Nature.

<http://dx.doi.org/10.1186/s40709-015-0031-6>. Disponível em:

<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4522284/>>. Acesso em: 01 set. 2017.

SCHIAVON, Gilson Júnior. **MODELAGEM, DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE UM SISTEMA GERADOR DE OZÔNIO, OPERANDO EM ALTA FREQUÊNCIA COM CONTROLADOR DIGITAL DE SINAIS**. 2012.

264 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012. Disponível em: <<http://nou-rau.uem.br/nou-rau/document/?code=vtls000207822>>. Acesso em: 1 jul. 2017.

- SHARMA, Virender K.; GRAHAM, Nigel J.d.. Oxidation of Amino Acids, Peptides and Proteins by Ozone: A Review. **Ozone: Science & Engineering**, [s.l.], v. 32, n. 2, p.81-90, 15 abr. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01919510903510507>. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510903510507>>. Acesso em: 29 set. 2017.
- SILVA, Ana Roberta Soares da. **REMOÇÃO DE MATÉRIA CARBONÁCEA, NITROGENADA E FOSFORADA DE EFLUENTE AERÓBIO POR OZONIZAÇÃO**. 2016. 57 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- SILVA, Gustavo Henrique Ribeiro da. **Formação de aldeídos e trialometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário**: Gustavo Henrique Ribeiro da Silva. 2004. 443 f. Tese (Doutorado) - Curso de Hidráulica e Saneamento, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-18112008-152643/pt-br.php>>. Acesso em: 25 jul. 2017.
- SILVA, Leonardo M. da; JARDIM, Wilson F.. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, [s.l.], v. 29, n. 2, p.310-317, abr. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000200023>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200023>. Acesso em: 01 out. 2017.
- SNIDER, Eric H.; PORTER, John J.. Ozone Treatment of Dye Waste. **Water Pollution Control Federation**, [s.l.], v. 5, n. 46, p.886-894, maio 1974. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25038731>>. Acesso em: 02 set. 2017.
- STAEHELIN, Johannes.; HOIGNE, Juerg.. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 19, n. 12, p.1206-1213, dez. 1985. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00142a012>. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00142a012>>. Acesso em: 29 set. 2017.
- STRATMAN, Sandra. Rapid specific environmental coliform monitoring. **American Laboratory** ALBYBL, v. 20, n. 7, 1988.
- STRENG, A. G.. Tables of Ozone Properties. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.431-436, jul. 1961. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/je00103a031>. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je00103a031>>. Acesso em: 23 jun. 2017.
- STUMM, Werner; MORGAN, James J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. John Wiley & Sons, 2012.
- TCHOBANOGLIOUS, George; TSICHIHASHI, Ryujiro. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 5. ed. Nova York: Tata Mcgraw-hill Publishing Company Ltd, 2013. 1819 p.
- TORO, Cristina Angélica Torres. **ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO CREPÚSCULO POR MEIO DA OZONIZAÇÃO (CATALÍTICA)**. 2016. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso

- de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <[http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/Disserta Cristina Toro.pdf](http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/Disserta%20Cristina%20Toro.pdf)>. Acesso em: 25 out. 2017.
- TORTORA, Gerard J.; FUNKE, Berdell R.; CASE, Christine L.. **Microbiologia**. 10. ed. Porto Alegre: Artmed, 2012. 967 p.
- VON GUNTEN, U.. The basics of oxidants in water treatment. Part B: ozone reactions. **Water Science & Technology**, [s.l.], v. 55, n. 12, p.25-32, jun. 2007. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2007.382>. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/6164232_The_basics_of_oxidants_in_water_treatment_Part_B_Ozone_reactions>. Acesso em: 02 set. 2017.
- VON SPERLING, Marcos. **Urban wastewater treatment in Brazil**. [s.l.]: Inter-american Development Bank, 2016. 102 p. Disponível em: <<https://publications.iadb.org/bitstream/handle/11319/7783/Urban-wastewater-treatment-in-Brazil.pdf>>. Acesso em: 18 set. 2016.
- WANG, Yan et al. Ozonation combined with ultrasound for the degradation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 84, p.138-146, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.035>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586611003856?via=ihub>>. Acesso em: 15 set. 2017.
- WEISHAAR, James L. et al. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 37, n. 20, p.4702-4708, out. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es030360x>. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es030360x>>. Acesso em: 20 set. 2017.
- WENK, Jannis et al. Chemical Oxidation of Dissolved Organic Matter by Chlorine Dioxide, Chlorine, And Ozone: Effects on Its Optical and Antioxidant Properties. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 47, n. 19, p.11147-11156, out. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es402516b>. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23978074>>. Acesso em: 13 set. 2017.
- WESTERHOFF, Paul et al. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. **Water Research**, [s.l.], v. 33, n. 10, p.2265-2276, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(98\)00447-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(98)00447-3). Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/223180332_Relationships_between_the_Structure_of_Natural_Organic_Matter_and_Its_Reactivity_towards_Molecular_Ozone_and_Hydroxyl_Radicals>. Acesso em: 01 set. 2017.
- WU, Donglei et al. Ozonation as an advanced oxidant in treatment of bamboo industry wastewater. **Chemosphere**, [s.l.], v. 88, n. 9, p.1108-1113, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.011>. Disponível em: <<http://europepmc.org/abstract/med/22668599>>. Acesso em: 01 out. 2017.
- WU, Jiangning; WANG, Tingwei. EFFECTS OF SOME WATER-QUALITY AND OPERATING PARAMETERS ON THE DECOLORIZATION OF REACTIVE DYE SOLUTIONS BY OZONE. **Journal Of Environmental Science And Health, Part A**, [s.l.], v. 36, n. 7, p.1335-1347, 31 jul. 2001. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/ese-100104882>. Disponível em:

- <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/ESE-100104882?journalCode=lesa20>>. Acesso em: 01 out. 2017.
- XU, Pei et al. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. **Water Research**, [s.l.], v. 36, n. 4, p.1043-1055, fev. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00298-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00298-6). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401002986>>. Acesso em: 13 set. 2017.
- ZHANG, Cuiyi et al. Air-lift internal loop biofilm reactor for realized simultaneous nitrification and denitrification. **Bioprocess And Biosystems Engineering**, [s.l.], v. 36, n. 5, p.597-602, 23 set. 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-012-0814-1>. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00449-012-0814-1>>. Acesso em: 01 out. 2017.
- ZHANG, Hui et al. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced ozonation in a rectangular air-lift reactor. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 138, n. 1-3, p.231-238, maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.031>. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/223569848_Degradation_of_CI_Acid_Orange_7_by_ultrasound_enhanced_ozonation_in_a_rectangular_air-lift_reactor>. Acesso em: 02 out. 2017.
- ZIMMERMANN, Saskia G. et al. Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. **Water Research**, [s.l.], v. 45, n. 2, p.605-617, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.080>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410005634?via=ihub>>. Acesso em: 01 out. 2017.