

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 18.02.2004

Ass.: Leandro Corciani

PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REATOR ANAERÓBIO
COMPARTIMENTADO POR OXIDAÇÃO COM OZÔNIO PRECEDENDO
BIOFILTRO AERADO SUBMERSO

ROMEU FRANCISCO GADOTTI

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Hidráulica e Saneamento.

DEDALUS - Acervo - EESC



31100047244



ORIENTADOR: Prof. Doutor Luiz Antonio Daniel

São Carlos
2003

Class.	TESE - EESC ✓
Cott.	2385
Tombo	T086/04
Sysno	1360568

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

G125p Gadotti, Romeu Francisco
Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio
compartimentado por oxidação com ozônio precedendo
biofiltro aerado submerso / Romeu Francisco Gadotti. -
- São Carlos, 2003.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2003.

Área: Hidráulica e Saneamento.


Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel.

1. Pós-tratamento. 2. Reúso. 3. Ozônio.
4. Biofiltro aerado submerso. 5. Esgoto sanitário.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

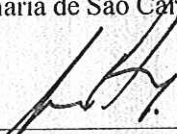
Candidato: Engenheiro **ROMEU FRANCISCO GADOTTI**

Tese defendida e julgada em 11-12-2003 perante a Comissão Julgadora:



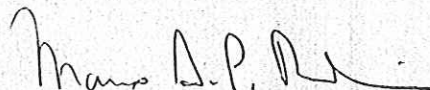
Prof. Dr. **LUIZ ANTONIO DANIEL (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO



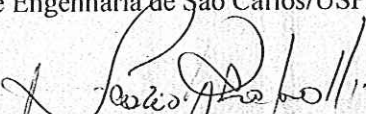
Prof. Tit. **JURANDYR POVINELLI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO



Prof. Dr. **MARCO ANTONIO PENALVA REALI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO



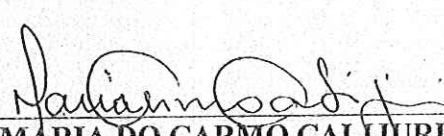
Prof. Dr. **FLÁVIO RUBENS LAPOLLI**
(Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC)

APROVADO



Prof. Dr. **SIDNEY SECKLER FERREIRA FILHO**
(Escola Politécnica/USP)

APROVADO



Profa. Associada **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Agradecimentos

Ao professor Dr. Luiz Antonio Daniel pela orientação, confiança e amizade dispensada durante o desenvolvimento desta pesquisa.

A minha família que foi de fundamental importância na minha formação.

Aos amigos: Arnaldo, Neyson, Leonardo, Alexandre, Betão, Ari, Giovanni e Josi, Bia, André Coelho, Aurélio, Tibério, Sergio Brasil, Sergio Moreira, Caíto, Holden, João, Alison, Renato, Fabio Coletti, Luciana e André, Luci, Janete e Cacá, Flavinha, Júnior, Kika, Lyda Patrícia, Luciana e Oscar que foram de fundamental importância na minha sobrevivência em São Carlos.

Aos técnicos do laboratório de saneamento Paulo, Júlio e cidinha pelo auxílio nas análises de laboratório.

Aos funcionários da EESC-USP Eloiza Pozzi, Roberto Bérnago, Sá, Rose, Flávia, Fernanda e Pavi.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (Processo 98/16425-9) pela bolsa de pesquisa e auxílio à pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE FOTOGRAFIAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVO	4
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 - REÚSO	5
3.1.1 - REÚSO PLANEJADO	7
3.1.2 - REÚSO INDIRETO NÃO PLANEJADO	8
3.1.3 - REÚSO POTÁVEL DA ÁGUA.....	8
3.1.4 - REÚSO NÃO POTÁVEL.....	9
3.1.5 - RISCOS À SAÚDE.....	17
3.2 - PÓS-TRATAMENTO.....	20
3.3 - OZÔNIO	23
3.4 - CARVÃO ATIVADO	33
3.4.1 - ADSORÇÃO	36
3.4.2 - ISOTERMAS.....	38
3.5 - MEIO SUPORTE.....	40
3.6 - BIOFILME.....	41
3.7 - BIOFILTRO AERADO SUBMERSO.....	45
3.7.1 - POTENCIALIDADES DO USO COMBINADO : OZÔNIO – CARVÃO ATIVADO	48
3.8 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	52
3.8.1 – MODELO QUADRÁTICO.....	53
3.8.2 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA	55

3.8.3 - FALTA DE AJUSTE E ERRO PURO	56
3.8.4 - INTERVALOS DE CONFIANÇA	59
4 - MATERIAL E MÉTODOS	63
4.1 - DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO	63
4.2 - CARACTERÍSTICAS DO AFLUENTE.	63
4.3 - ENSAIO COM OZÔNIO.....	66
4.3.1 - METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO.....	68
4.3.2 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO ENSAIO DE OZONIZAÇÃO	72
4.4 - ENSAIOS COM CARVÃO ATIVADO	75
4.5 - DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE TRATAMENTO COMBINADO OZÔNIO - BIOFILTRO AERADO SUBMERSO	75
4.6 - ANÁLISES E EXAMES.....	76
4.7 - AVALIAÇÃO ECONÔMICA.....	77
5 - RESULTADOS	78
5.1 - ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO	78
5.1.1 - CALIBRAÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO	78
5.1.2 - APLICAÇÃO DO MODELO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	80
5.1.3 - ALCALINIDADE	92
5.1.4 - NITROGÊNIO AMONÍACAL.....	94
5.1.5 - NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL	96
5.1.6 - VAZÃO DE OXIGÊNIO	97
5.1.7 - OFF-GAS	99
5.1.8 - OZÔNIO RESIDUAL	100
5.1.9 - OXIGÊNIO DISSOLVIDO	101
5.1.10 - SULFETO	103
5.1.11 - SÓLIDOS	104
5.1.12 - CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	114
5.2 - ENSAIO DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO	119

5.3 – PROCESSO COMBINADO OZÔNIO - BIOFILTRO AERADO SUBMERSO.....	125
5.3.1 - ENSAIO PARA ESCOLHA DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO .	133
5.3.2 - ENSAIO PARA ESCOLHA DO MEIO SUPORTE	139
5.4 – AVALIAÇÃO ECONÔMICA.....	159
6 – DISCUSSÕES	164
7 – CONCLUSÕES	169
8 - RECOMENDAÇÕES	170
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	171

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de recuperação integrado - biológico e físico-químico.	50
Figura 2 - Resultados da calibração do ozonizador no 1º ensaio	79
Figura 3 - Resultados da calibração do ozonizador no 2º ensaio	79
Figura 4 - Superfície de resposta que representa a eficiência de remoção de DQO em função da dosagem de ozônio e do tempo de contato.	83
Figura 5 - Distribuição dos resíduos do modelo quadrático.	85
Figura 6 - Superfície de resposta que representa a eficiência de remoção de DQO em função da dosagem de ozônio e do tempo de contato.	88
Figura 7 - Distribuição dos resíduos do modelo quadrático.	89
Figura 8 - Variação da alcalinidade do esgoto no 1º experimento de ozonização.....	93
Figura 9 - Variação da alcalinidade do esgoto no 2º experimento de ozonização.....	94
Figura 10 - Eficiência de conversão do N-Amônia em esgoto sanitário oxidado com ozônio - experimentos 1 e 2.....	95
Figura 11 - Eficiência de conversão do nitrogênio total kjeldahl pela oxidação com ozônio - experimentos 1 e 2.....	97
Figura 12 - Vazão de oxigênio em função do tempo de contato e da concentração de ozônio aplicada.	98
Figura 13 - Variação da concentração de off-gás nos experimentos 1 e 2.	100
Figura 14 - Variação da concentração do O ₃ residual nos experimentos 1 e 2.	101
Figura 15 - Variação da concentração de OD nos experimentos 1 e 2....	102
Figura 16 - Variação da eficiência remoção de sulfeto nos experimentos 1 e 2.	104
Figura 17 - Variação da eficiência de remoção de ST nos experimentos 1 e 2.	105

Figura 18 - Variação da eficiência de remoção de STV nos experimentos 1 e 2.....	106
Figura 19 - Variação da eficiência de remoção de STF nos experimentos 1 e 2.....	107
Figura 20 - Variação da eficiência de remoção de SST nos experimentos 1 e 2.....	109
Figura 21 - Variação da eficiência de remoção de SSV nos experimentos 1 e 2.....	109
Figura 22 - Variação da eficiência de remoção de SSF nos experimentos 1 e 2.....	110
Figura 23 - Variação da eficiência de remoção de SDT nos experimentos 1 e 2.....	111
Figura 24 - Variação da eficiência de remoção de SDV nos experimentos 1 e 2.....	112
Figura 25 - Variação da eficiência de remoção de SDF nos experimentos 1 e 2.....	113
Figura 26 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função da concentração de ozônio aplicado e vazão de oxigênio aplicada.....	118
Figura 27 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função da vazão de oxigênio aplicada e concentração do off gás.....	118
Figura 28 - Variação da eficiência de remoção da DQO em função da concentração do off gás e vazão de oxigênio aplicada.....	119
Figura 29 - Isoterma de Freundlich - carvão filtron A, dose de ozônio 10 mg/L e tempo de contato de 30 min.....	123
Figura 30 - Isoterma de Freundlich - carvão filtron A, dose de ozônio 30 mg/L e tempo de contato de 10 min.....	123
Figura 31 - Isoterma de Freundlich - carvão filtron N, dose de ozônio 10 mg/L e tempo de contato de 30 min.....	123
Figura 32 - Isoterma de Freundlich - carvão filtron N, dose de ozônio 30 mg/L e tempo de contato de 10 min.....	124

Figura 33 - Isoterma de Freundlich - carvão Carbomafra, dose de ozônio 10 mg/L e tempo de contato de 30 min.	124
Figura 34 - Isoterma de Freundlich - carvão Carbomafra, dose de ozônio 30 mg/L e tempo de contato de 10 min.	124
Figura 35 - Isoterma de Freundlich - carvões A, N, Carb., dosagem de ozônio 10 mg/L e, t=30 min e dosagem de ozônio 30 mg/L, t= 10 min.	125
Figura 36 - Planta baixa da unidade de pós-tratamento do efluente do reator anaeróbio de leito expandido.	126
Figura 37 - Vista lateral da unidade de pós-tratamento do efluente do reator anaeróbio de leito expandido.	127
Figura 38 - Coluna do biofiltro aerado submerso usado para a escolha do meio suporte	132
Figura 39 - Eficiência de remoção de DQO em relação ao tempo de contato e à dosagem de ozônio aplicada.	136
Figura 40 - Eficiência de remoção de COT em relação ao tempo de contato e à dosagem de ozônio aplicada.....	137
Figura 41 - Distribuição dos resíduos de COT.....	138
Figura 42 - Variação da alcalinidade total durante a operação do sistema de pós-tratamento.	140
Figura 43 - Variação do pH.....	141
Figura 44 - Variação da temperatura durante a operação do sistema de pós-tratamento.	142
Figura 45 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante a operação do sistema de pós-tratamento.	144
Figura 46 - Variação da concentração de carbono orgânico total durante a operação do sistema de pós-tratamento.	145
Figura 47 - Variação da concentração de carbono inorgânico total durante a operação do sistema de pós-tratamento.	146
Figura 48 - Variação da DQO durante a operação do sistema de pós-tratamento.	147

Figura 49 - Variação eficiência de remoção da DQO durante a operação do sistema de pós-tratamento.	148
Figura 50 - Variação da concentração de sólidos totais durante a operação do sistema de pós-tratamento.	150
Figura 51 - Variação da concentração de sólidos totais voláteis durante a operação do sistema de pós-tratamento.	150
Figura 52 - Variação da concentração de sólidos totais fixos durante a operação do sistema de pós-tratamento.	150
Figura 53 - Variação da concentração de sólidos suspensos totais durante a operação do sistema de pós-tratamento.	152
Figura 54 - Variação da concentração de sólidos suspensos voláteis durante a operação do sistema de pós-tratamento.	152
Figura 55 - Variação da concentração de sólidos suspensos fixos durante a operação do sistema de pós-tratamento.	153
Figura 56 - Variação da concentração de sólidos dissolvidos totais durante a operação do sistema de pós-tratamento.	154
Figura 57 - Variação da concentração de sólidos dissolvidos voláteis durante a operação do sistema de pós-tratamento.	155
Figura 58 - Variação da concentração de sólidos dissolvidos fixos durante a operação do sistema de pós-tratamento.	155

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Reator anaeróbico de leito expandido. (MENDONÇA, 1999).	64
Fotografia 2 – Reator anaeróbico compartimentado.....	66
Fotografia 3 – Geladeira (1), rotâmetro (2) e gerador de ozônio (3).	67
Fotografia 4 – Coluna de PVC para aplicação de ozônio.....	68
Fotografia 5 – Frasco lavador de gases (F).....	68
Fotografia 6 – Unidade experimental para escolha do meio suporte (1- recipiente para armazenar o efluente ozonizado, 2- coluna com carvão ativado granular, 3- coluna com espuma de poliuretano, 4- bombas dosadoras, 5- aeradores)	76
Fotografia 7 – Abrigo da unidade de ozonização e biofiltro aerado submerso	126
Fotografia 8 – Vista interna da unidade de pós-tratamento do efluente do reator anaeróbico de leito expandido.	127
Fotografia 9 – Coluna de ozonização (1 – Venturi, 2 – sonda para medir ozônio, 3 – misturador estático, 4 – registrador de ozônio).....	128
Fotografia 10 – Ozonizador da marca Prominent.....	128
Fotografia 11 – Sistema de refrigeração do ozonizador (1- reservatório de água, 2 – bomba de alimentação).....	128
Fotografia 12 – Compressor para aeração do reator biológico aeróbio...	129
Fotografia 13 – Válvula reguladora de pressão e filtro do compressor....	129
Fotografia 14 – Transformador 220 – 380 V.....	129
Fotografia 15 – Tubulação para coleta do efluente do reator anaeróbico de leito expandido.....	130
Fotografia 16 – Reservatório do afluente da ozonização (1 – reservatório, 2 – manômetro, 3 – bomba 1, 4 – bomba 2).....	130
Fotografia 17 – Reator anaeróbico de leito expandido, usado em pesquisa na EESC-USP. (MENDONÇA, 2003).....	130

Fotografia 18 – Unidade experimental utilizada para avaliar a eficiência dos meios suporte carvão ativado granular e espuma de poliuretano. (1- recipiente para armazenar o efluente ozonizado, 2- coluna com carvão ativado granular, 3- coluna com espuma de poliuretano, 4- bombas dosadoras, 5- aeradores)	133
Fotografia 19 - Alga	156
Fotografia 20 - Ameba	156
Fotografia 21 - Bactéria Beggiatoa	156
Fotografia 22 - Cadeia de cocos	156
Fotografia 23 - Ciliado livre	156
Fotografia 24 - Ciliado pedunculado	156
Fotografia 25 - Hifa de fungo	157
Fotografia 26-Protozoário flagelado	157
Fotografia 27 -Rotífero e nematóide	157
Fotografia 28 - Semelhante a nitrosococos	157
Fotografia 29 - Thiotrix	157
Fotografia 30 – Cocos e bacilos	157
Fotografia 31 - Ciliado suctória	157
Fotografia 32 - Ameba	157
Fotografia 33 - Ciliado livre	158
Fotografia 34- ciliado pedunculado	158
Fotografia 35 - Ciliado pedunculado	158
Fotografia 36 - Cadeia de cocos e protozoário flagelado	158
Fotografia 37 - Nematóide	158
Fotografia 38 - Rotífero	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de reúso da água	6
Tabela 2- Critérios da Califórnia – EUA - para tratamento e reúso de água. 10	
Tabela 3 – Qualidade microbiológica recomendada para reúso da água na agricultura (a).	11
Tabela 4 - Padrões para água reusada para irrigação - Tunísia.....	11
Tabela 5 - Limites Recomendados para Elementos Traços na Água de Reúso Para Irrigação.....	12
Tabela 6 – Fatores a observar quanto à qualidade da água para reúso industrial.	13
Tabela 7 – Critérios recomendados para a água de reposição em torres de refrigeração.....	13
Tabela 8 – Critérios de qualidade da água para alimentação de aquecedores.	14
Tabela 9 - Alguns compostos químicos orgânicos de interesse sanitário para as águas e doenças a eles associadas.	19
Tabela 10 - Alguns contaminantes químicos inorgânicos de interesse sanitário para as águas e doenças a eles associadas.....	19
Tabela 11 - Modalidades de pós-tratamento de efluentes anaeróbios e temas de pesquisa abordados no PROSAB – Edital 2	22
Tabela 12 - Resultados da aplicação de ozônio em efluentes de UASB.....	32
Tabela 13 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear nos parâmetros pelo método dos mínimos quadrados.	59
Tabela 14 – Valores médios afluente e efluente do reator anaeróbio de leito expandido.	65
Tabela 15 – Valores médios afluente e efluente do reator anaeróbio compartimentado.	66
Tabela 16 - Variáveis e níveis de ocorrência.....	72
Tabela 17 - Matriz de planejamento experimental.....	73

Tabela 18 - Variáveis originais e codificadas.....	74
Tabela 19 - Produção de ozônio pelo gerador Qualido'r a partir de oxigênio comercial (pureza de 99%)	78
Tabela 20 - Resultados dos ensaios com ozônio - DQO.....	81
Tabela 21 - Relação entre as variáveis codificadas do planejamento fatorial 3^2 e a remoção de DQO em porcentagem.....	81
Tabela 22 - Valores calculados pelo modelo quadrático para estimativa de remoção de DQO e seus respectivos erros.....	84
Tabela 23 - Calculo dos somatórios quadráticos dos valores observados e dos estimados pelo modelo quadrático.	85
Tabela 24 - Análise de variância para o ajuste do modelo	86
Tabela 25 - Valores calculados pelo modelo quadrático para estimativa de remoção de DQO e seus respectivos erros.....	89
Tabela 26 - Análise de variância para o ajuste do modelo	90
Tabela 27 - Alcalinidade e pH no primeiro experimento de ozonização.....	92
Tabela 28 - Alcalinidade e pH no segundo experimento de ozonização	93
Tabela 29 - Concentração de nitrogênio amoniacal nos experimentos 1 e 2.	94
Tabela 30 - Concentração de nitrogênio total kjeldahl nos experimentos 1 e 2. .	96
Tabela 31 - Vazão de oxigênio na produção de ozônio nos experimentos 1 e 2.....	98
Tabela 32 - Valores de off-gás observadas nos experimentos 1 e 2.....	99
Tabela 33 - Valores de ozônio residual observados nos experimentos 1 e 2.	100
Tabela 34 - Valores de OD observados nos experimentos 1 e 2.....	101
Tabela 35 - Concentração de sulfeto observadas nos experimentos 1 e 2.	103
Tabela 36 - Concentração e eficiência de remoção de sólidos totais nos experimentos 1 e 2.	104
Tabela 37 - Concentração e eficiência de remoção de sólidos suspensos nos experimentos 1 e 2.	108

Tabela 38 - Concentração e eficiência de remoção de sólidos dissolvidos nos experimentos 1 e 2.....	111
Tabela 39 - Correlações de Pearson (r) entre as variáveis analisadas.....	115
Tabela 40 - Características dos carvões ativados Filtron A e Filtron N	120
Tabela 41 - DQO obtida nos ensaios de adsorção em carvão ativado (isoterma - T = 25° C)	121
Tabela 42 - DQO obtida nos ensaios de adsorção em carvão ativado (isoterma - T = 25° C)	122
Tabela 43 - Parâmetros da isoterma de Freundlich	122
Tabela 44 - Variáveis e níveis de ocorrência.....	134
Tabela 45 - Matriz de planejamento experimental.....	134
Tabela 46 - Variáveis originais e codificadas.	134
Tabela 47 - Eficiência de remoção de DQO para os tempos de contato e dosagem definidos pelo planejamento experimental.	135
Tabela 48 - Resultados dos ensaios com ozônio	137
Tabela 49 - Análise de variância para o ajuste do modelo	138
Tabela 50 - Alcalinidade total do esgoto afluente, ozonizado e efluente do BFs durante a operação do sistema.	139
Tabela 51 - Concentração de nitrogênio amoniacal e nitrato no sistema de pós-tratamento.	140
Tabela 52 - Valores de pH observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	141
Tabela 53 - Valores de temperatura (°C) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	142
Tabela 54 - Valores de oxigênio dissolvido (mgO ₂ /L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	143
Tabela 55 - Valores de carbono orgânico total (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.	144
Tabela 56 - Valores de carbono inorgânico total (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	145

Tabela 57 - Variação de DQO (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.....	146
Tabela 58 - Eficiência de remoção DQO (%) durante a operação do sistema de pós-tratamento.....	148
Tabela 59 - Valores dos sólidos totais (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	149
Tabela 60 - Valores dos sólidos totais voláteis (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	149
Tabela 61 - Valores dos sólidos totais fixos (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	149
Tabela 62 - Valores dos sólidos suspensos totais (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.	151
Tabela 63 - Valores dos sólidos suspensos voláteis (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.	151
Tabela 64 - Valores dos sólidos suspensos fixos (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.	151
Tabela 65 - Valores dos sólidos dissolvidos totais (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	153
Tabela 66 - Valores dos sólidos dissolvidos voláteis (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	153
Tabela 67 - Valores dos sólidos dissolvidos fixos (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.	154
Tabela 68 – Custos estimados do ozônio para dose aplicada de 10 mg O ₃ /L em 30 minutos.....	161
Tabela 69 – Custos estimados do ozônio para dose aplicada de 30 mg O ₃ /L em 10 minutos	161
Tabela 70 – Custos estimados do biofiltro aerado submerso.....	162
Tabela 71 –Estimativa dos custo do pós-tratamento composto por ozônio-BFs para as duas dosagens e tempo de contato do ozônio.....	163

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABES	Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental
BAC	Carvão Ativado Biológico
BFs	Biofiltro Aerado Submerso
CAG	Carvão Ativado Granular
CEF	Caixa Econômica Federal
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CIT	Carbono Inorgânico Total
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CODB	Carbono Orgânico Dissolvido Biodegradável
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EESC-USP	Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAPESP	Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo
Finep	Financiadora de Estudos e Projetos
KI	Iodeto de Potássio
MQ	Média Quadrática
MQ_{ep}	Média Quadrática devido ao Erro Puro
MQ_{faj}	Média Quadrática devido a Falta de Ajuste
MQ_R	Média Quadrática da Regressão
MQ_r	Média Quadrática do Resíduo
MQ_T	Média Quadrática Total
N	Nitrogênio
N- NO_3^-	Nitrogênio na forma de Nitrato
O_3	Ozônio

OH ⁻	Íons Hidroxila
OH ^o	Radical Hidroxil
OMS	Organização Mundial da Saúde
P	Fósforo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
P-total	Fósforo Total
RMS	Response Surface Methodology / Metodologia de Superfície de Resposta
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SQ	Somatória Quadrática
SQ _{ep}	Somatória Quadrática devido ao Erro Puro
SQ _{fa}	Somatória Quadrática devido a Falta de Ajuste
SQ _R	Somatória Quadrática da Regressão
SQ _r	Somatória Quadrática do Resíduo
SQ _T	Somatória Quadrática Total
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
THMs	Trihalometanos
TOC	Carbono Orgânico Total
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo
USA	United States of America / Estados Unidos da América

LISTA DE SÍMBOLOS

CIT	Carbono Inorgânico Total, [M].[L ⁻³]
COT	Carbono Orgânico Total, [M].[L ⁻³]
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio (5° dia a 20°C), [M].[L ⁻³]
DQO	Demanda Química de Oxigênio, [M].[L ⁻³]
N- amoniacal	Nitrogênio Amoniacal, [M].[L ⁻³]
N- NO ₃ ⁻	Nitrogênio na forma de Nitrato, [M].[L ⁻³]
N-orgânico	Nitrogênio Orgânico, [M].[L ⁻³]
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl, [M].[L ⁻³]
OD	Oxigênio Dissolvido, [M].[L ⁻³]
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos, [M].[L ⁻³]
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais, [M].[L ⁻³]
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis, [M].[L ⁻³]
SSF	Sólidos Suspensos Fixos, [M].[L ⁻³]
SST	Sólidos Suspensos Totais, [M].[L ⁻³]
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis, [M].[L ⁻³]
ST	Sólidos Totais, [M].[L ⁻³]
STF	Sólidos Totais Fixos, [M].[L ⁻³]
STV	Sólidos Totais Voláteis, [M].[L ⁻³]

RESUMO

GADOTTI, R. F. (2003). Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio compartimentado por oxidação com ozônio precedendo biofiltro aerado submerso. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

Este trabalho teve como finalidade a avaliação da viabilidade técnica e econômica da utilização do processo de ozonização seguido de biofiltro aerado submerso, para melhoria da qualidade de efluente de reator anaeróbio compartimentado, para atender a legislação ambiental no que se refere ao padrão de emissão e para o reúso. A pesquisa foi dividida em três etapas. Na primeira etapa avaliou-se a concentração de ozônio aplicada e o seu tempo de contato através de um planejamento experimental, composto por planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta. Na segunda etapa realizou-se ensaios de isotermas utilizados como critério de escolha para o tipo de carvão ativado granular utilizado como meio suporte do biofiltro aerado submerso. Na terceira etapa operou-se o sistema de pós-tratamento composto por ozônio – biofiltro aerado submerso para avaliação de sua eficiência e comparação com os padrões e critérios de reúso. Na primeira etapa foram encontradas duas condições de maior eficiência para dosagens de 10 mg O₃/L em 30 minutos e 30 mg O₃/L em 10 minutos. A segunda etapa ficou prejudicada em função do efluente ozonizado ter floculado, com isso interferindo no ensaio de isoterma. Na terceira etapa foram construídos dois biofiltros aerados submersos, um com meio suporte de carvão ativado granular e outro com cubos de espuma de poliuretano. Os dois BFs apresentaram efluente com excelente qualidade final. O BF com meio suporte de CAG demonstrou ser o mais eficiente entre os dois, teve estabilização mais rápida e produziu efluente final com DQO da ordem de 14,3 mg/L e SST de 6,8 mg/L. O custo do pós-tratamento ficou em torno de R\$ 0,25 por m³ para população de 10.000 habitantes e de R\$ 0,16 para população de 200.000 habitantes, demonstrando com isso que é um processo viável técnica e economicamente. O reúso agrícola torna-se interessante, visto que, o efluente final apresenta fósforo e nitrato que podem ser consumidos pelas plantas.

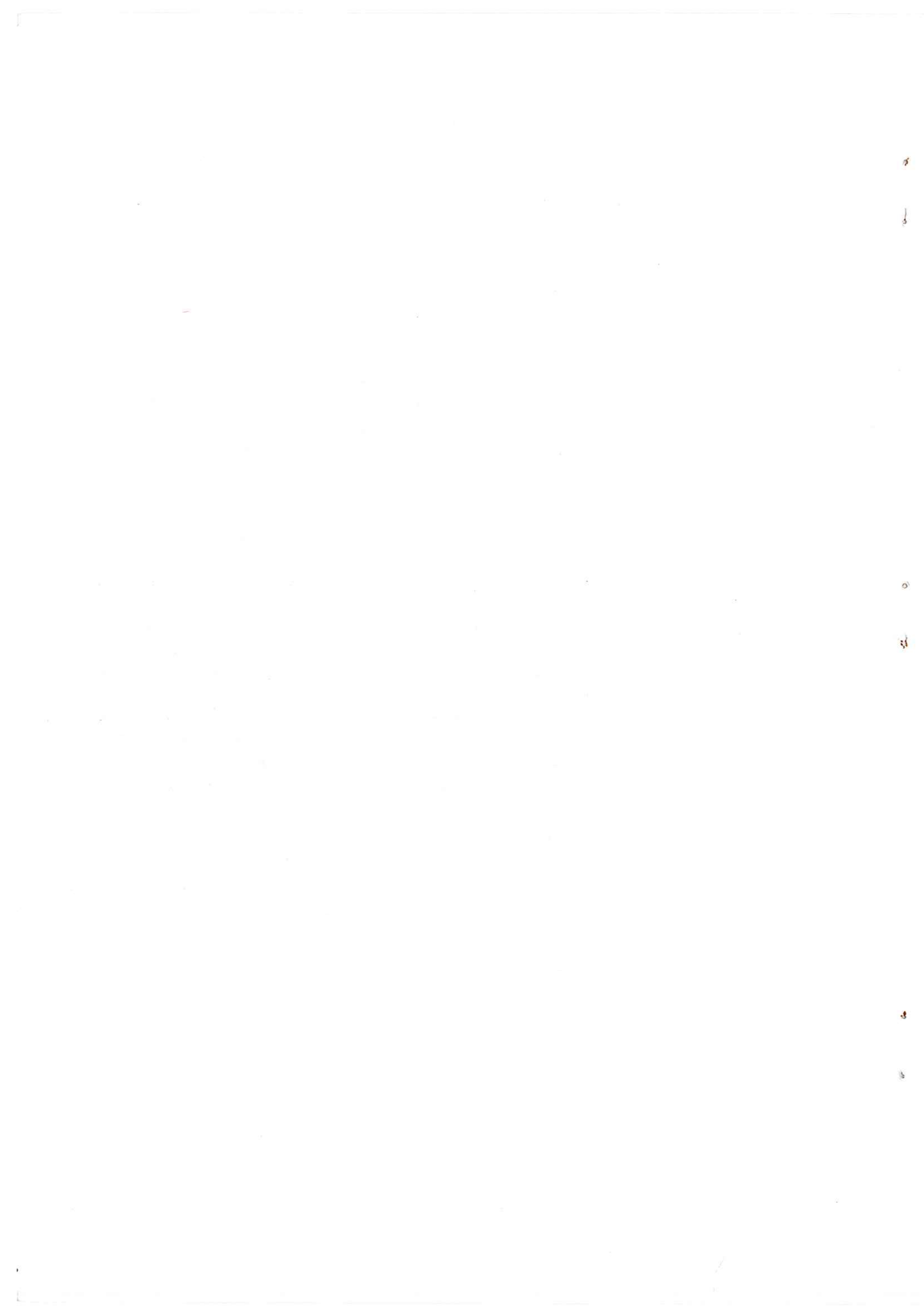
Palavras-chave: pós-tratamento; reúso; ozônio; biofiltro aerado submerso; esgoto sanitário.

ABSTRACT

GADOTTI, R. F. (2003) *Anaerobic baffled reactor effluent of post-treatment using oxidation with ozone and submerged aerated biofilter*. Ph.D. Thesis - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

This work had as purpose the assessment of the technical and economical viability of ozonization process' use followed by submerged aerated biofilter, for improvement of the quality of effluent of anaerobic baffled reactor, to attend the environmental legislation in what it refers to the emission pattern and reuse guidelines. The research was divided in three faces. In the first face it was evaluated the concentration of ozone applied and its time of contact through a factorial planning and response surface methodology. In the second face, tests of isotherms were made as choice criterion for the type of granulate activated carbon used as material support of the submerged aerated biofilter. In the third face the post-treatment system composed by ozone - submerged aerated biofilter was operated for assessment of your performance and a comparison with the patterns and reuse criteria. In the first face two conductions of greater performance were found: one with 10 mg O₃/L and 30 min and other with 30 mg O₃/L and 10 min. The second face was prejudiced in function of the effluent ozonized to have flocculated, with that interfering in the isotherm test. In the third faces two submerged aerated biofilters were built, one with granulate activated carbon and other with polyurethane foam as material supports. The BF's presented effluent with excellent final quality. The BF's with GAC demonstrated to be the most efficient among the two, it had faster stabilization and it produced final effluent with COD of the order of 14,3 mg/L and TSS of 6,8 mg/L. The cost of the post-treatment was around in R\$ 0,25 for m³ for 10.000 persons and R\$ 0,16 for 200.000 persons, demonstrating viable technique and economically of process. The agricultural reuse becomes interesting, because the final effluent presents phosphorus and nitrate that can be consumed by the plants.

Keywords: post-treatment; reuse; ozone; submerged aerated biofilter; domestic wastewater.



I - INTRODUÇÃO

A água é um dos elementos mais abundantes do planeta. Por isso, é difícil imaginar que sua escassez possa causar mortes, conflitos internacionais, ameaças a sobrevivência de animais e plantas e comprometer alguns setores da economia. Entretanto, tal cenário é cada vez mais recorrente. Apenas um quarto da humanidade terá água para as suas necessidades mínimas em 2025. A estimativa é da ONU, que considera os recursos hídricos uma de suas preocupações prioritárias.

Com um número cada vez menor de mananciais com água de boa qualidade e com o crescimento concomitante do binômio demanda de água e população, o reúso intencional de água tem sido cada vez mais considerado no planejamento e na exploração de novos mananciais.

De modo geral, com a política do reúso, importantes volumes de água potável são poupados, usando-se água de qualidade inferior, geralmente efluentes secundários pós-tratados, para atendimento daquelas finalidades que podem prescindir da potabilidade.

'O reúso planejado da água é uma ferramenta útil no planejamento e gerenciamento de recursos hídricos, particularmente onde estes são escassos. Embora esteja bastante difundida em vários países, tal tipo de estratégia não tem sido, historicamente, utilizada no Brasil, apesar da escassez de água que apresenta algumas de suas regiões, quer por razões de clima - como é o caso do semi-árido nordestino - quer pelo aumento excessivo da demanda face à oferta - como é o caso da Região Metropolitana de São Paulo - RMSP.' (LAVRADOR, 1989)

'O reaproveitamento dos subprodutos gerados pela atividade antrópica vem sendo apontado pelos especialistas em planejamento ambiental como uma das maneiras mais inteligentes e eficazes de atacar o problema da poluição, na medida em que ao se reusar um determinado subproduto, em particular a água, diminuem-se as pressões sobre o meio ambiente, tanto do lado da captação

desse recurso como do lado da disposição final dos subprodutos dessa atividade.' (MANCUSO, 1992)

O reúso intencional de efluentes deve ser incentivado e pesquisado, para que não ocorra o reúso potável indireto não planejado das águas, que é uma das formas de reúso que mais expõe a população ao risco de contaminação e que infelizmente ainda é utilizado em vários sistemas públicos, que captam águas que serviram para diluir esgotos a montante, de forma não planejada e não controlada. Outra das vantagens do reúso planejado é para ter-se uma maior oferta de água e um menor impacto no meio ambiente, pois estes efluentes não serão despejados no meio ambiente.

As pesquisas são necessárias para a avaliação de técnicas que sejam eficientes e ao mesmo tempo economicamente viáveis, para as situações e condições encontradas no nosso país.

O tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio é eficiente, confiável e economicamente viável. Todavia, a remoção de matéria orgânica não é suficiente para atender os padrões de emissão que constam na legislação ambiental. Com o pós-tratamento deste efluente tem-se uma maior oferta de água e um menor impacto no meio ambiente, pois estes efluentes deixarão de serem despejados nos recursos hídricos.

Esta Tese de Doutorado dá continuidade à linha de pesquisa desenvolvida no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), sobre o pós-tratamento de reatores anaeróbios por oxidação com ozônio para o atendimento da legislação ambiental referente aos padrões de emissão. Assim, foi avaliado o pós-tratamento de reator anaeróbio compartimentado por oxidação com ozônio precedendo biofiltro aerado submerso (BFs). A intenção ao acrescentar o BFs após a oxidação com ozônio foi de melhorar a qualidade do efluente final para reúso.

Para a execução desta pesquisa, os trabalhos foram divididos em três etapas. Na primeira etapa, avaliou-se qual a melhor dosagem de ozônio a ser aplicada e o seu tempo de contato. Ainda nesta etapa, utilizou-se do planejamento experimental, composto por planejamento fatorial e metodologia de resposta. Após a determinação da dose de ozônio aplicado e do tempo de

contato, montou-se no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP uma unidade piloto para avaliar a qualidade do pós-tratamento composto por ozonização e biofiltro aerado submerso.

Com os dados referentes à dose de ozônio aplicada, do tempo de contato e das características físicas, químicas e biológicas do pós-tratamento proposto, foram levantados os custos do tratamento, para uma avaliação da viabilidade técnica e econômica do processo de pós-tratamento para a sua reutilização.

2 - OBJETIVO

Os objetivos da presente pesquisa, composta de ensaios em batelada e em sistema contínuo, foram:

- Avaliar a concentração de ozônio aplicada e o tempo de contato, utilizando a metodologia de superfície de resposta;
- Avaliar meios suportes (carvão ativado granular e espuma de poliuretano) para o biofiltro aerado submerso;
- Determinar a eficiência do processo combinado e das unidades individualmente.
- Avaliar a viabilidade técnica e econômica da utilização do processo combinado de ozônio – biofiltro aerado submerso, para melhoria da qualidade de efluentes de tratamento secundário de esgoto sanitário, para um reaproveitamento destes efluentes para reúso;

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - REÚSO

'No ano 2005, muitos países terão a mesma quantidade disponível de água que tinham em 1975, com uma demanda maior para agricultura e indústria. Os futuros déficits de água provavelmente limitarão o crescimento dessas atividades, além de prejudicar a saúde, nutrição e desenvolvimento econômico. Para se evitar o escasseamento de água, os países devem praticar um manejo de água mais eficiente, introduzir o reúso, impedir a poluição e promover a conservação.' (SETTI, 1995)

De forma geral, o reúso da água espontâneo e não planejado sempre ocorre, em maior ou em menor escala, através da participação do homem ou até sem ele. 'As principais vantagens do reúso de água são: a prevenção da poluição e um recurso adicional de água.' (LEEUWEN, 1995)

Segundo LEEUWEN (1995), tentativas de minimizar a poluição resultam numa alta qualidade dos efluentes, os quais devem ser recuperados ao invés de descartados. Isto tem sido realizado em muitos países, mas apenas usado extensivamente na prática em quatro países: USA, Israel, África do Sul e Namíbia.

'De modo geral, com a política do reúso, importantes volumes de água potável são poupados, usando-se água de qualidade inferior, geralmente efluentes secundários pós-tratados, para atendimento daquelas finalidades que podem prescindir da potabilidade.' (SETTI, 1995)

'Os fatores que afetam a qualidade da água para reúso incluem a qualidade na fonte geradora, o tratamento da água residuária, a confiabilidade no processo de tratamento, o projeto e a operação dos sistemas de distribuição. Os programas de controle das fontes industriais podem limitar o ingresso de constituintes químicos capazes de afetar adversamente a qualidade

da água. A garantia da confiabilidade no tratamento, embora uma medida óbvia de controle da qualidade, é muitas vezes negligenciada.' (CROOK, 1993)

'Evidentemente quando se planeja o uso de esgotos tratados para uma determinada finalidade, ou seja, reusar uma coleção de água de forma planejada e deliberada, a primeira coisa que se pensa é o risco associado a essa prática. Embora seja uma preocupação absolutamente procedente, dificilmente se pensa da mesma forma em relação às centenas de sistemas públicos que captam suas águas a partir de mananciais de superfície que foram utilizados a montante para afastamento de resíduos líquidos de várias cidades e, o que é mais grave, de forma aleatória, não planejada e não controlada, caracterizando, dessa forma, o reúso potável indireto não planejado, que é exatamente a alternativa que conduz ao maior risco.' (MANCUSO, 1992)

McCLURG (1995) apud RIPER (1996) realizou uma revisão geral de reúso de água na Califórnia, examinou projetos no San Gabriel Valley Municipal Water District, um projeto de reaproveitamento de água em San Diego, e projetos de cooperativa na Bay Area. Concluiu que os sucessos iniciais destes projetos estão sustentados na percepção do público que o reúso de esgoto é saudável e conveniente.

Tabela 1 - Tipos de reúso da água

Irrigação Paisagística	Parques, cemitérios, campos de golfe, faixas de domínio de auto-estradas, campos universitários, cinturões verdes, gramados residenciais.
Irrigação de Campos para Cultivos	Plantio de forrageiras, plantas fibrosas e de grãos, plantas alimentícias, viveiros, proteção contra geadas.
Usos Industriais	Refrigeração, alimentação de caldeiras, lavagem de gases, água de processamento.
Recarga de Aquíferos	Recarga de aquíferos potáveis, controle da intrusão de cunhas salinas, controle de recalques de subsolos.
Usos Urbanos Não Potáveis	Irrigação paisagística, combate ao fogo, descarga de vasos sanitários, sistemas de ar condicionado, lavagem de veículos, lavagem de ruas.
Represamentos	Ornamentais, recreacionais.
Finalidades Ambientais	Aumento da vazão de cursos d'água, aplicação em pântanos, alagados, indústria de pesca.
Usos Diversos	Aqüicultura, fabricação de neve, construções, controle de poeira, dessedentação de animais.

Fonte: CROOK (1993)

Segundo CROOK (1993), a decisão de recuperar a qualidade da água para novo uso emergiu como uma opção realista de manancial, necessária para fazer face às demandas de água para as cidades e para os campos cultivados. A Tabela 1 lista os tipos de reúso da água que tem sido praticado em países industrializados.

Pode-se classificar o Reúso da Água em (adaptado de proposta não normatizada da ABES):

- Reúso Planejado da Água: Reúso Direto Planejado
Reúso Indireto Planejado
- Reúso Indireto não Planejado da Água
- Reúso Potável da Água: Reúso Direto Potável
Reúso Indireto Potável
- Reúso não Potável: Agrícola, Industrial, Recreacional, Doméstico, Manutenção de Vazão de Cursos de Água, Aqüicultura e Recargas de aquíferos.

3.1.1 – REÚSO PLANEJADO

'O reúso planejado da água é resultado de uma ação consciente do homem e pressupõe a existência de um sistema de tratamento de efluentes para atender aos padrões de qualidade requeridos pelo reúso objetivado. O reúso planejado da água implica em uma menor necessidade de captação dos recursos hídricos primários, bem como em uma menor geração de efluentes, constituindo-se, portanto, em uma estratégia eficaz para conservação do recurso natural água, em seus aspectos qualitativos e quantitativos.' (LAVRADOR, 1989)

'O reúso indireto planejado ocorre quando os efluentes, depois de convenientemente tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos d' água superficiais ou subterrâneos, para serem utilizados a jusante, em sua forma diluída, de maneira controlada, no atendimento de algum uso benéfico. O reúso indireto planejado de água pressupõe que, além do controle de montante, na descarga, e de jusante, na captação, exista também um controle das

eventuais novas descargas de efluentes no caminho, para garantir que, além das ações naturais do ciclo hidrológico, o efluente tratado estará sujeito apenas a eventuais misturas com outros efluentes que também atendam aos requisitos de qualidade do reúso objetivado.' (LAVRADOR, 1987)

'Em Denver, no Colorado, há uma ETE piloto que tem servido de modelo para o mundo e onde uma grande quantidade de experiências foram realizadas. De 1985 a outubro de 1987 o departamento de Água de Denver desenvolveu um trabalho de pesquisa dividido em vários módulos de processos alternativos sobre o reúso direto. Em 1987, definiu-se como a melhor seqüência o tratamento à base de cal utilizado para correção do pH, recarbonatação, filtração, irradiação com ultravioleta, adsorção por carvão ativado, osmose reversa, 'air stripping', ozonização e cloraminação.' (SANTOS, 1992)

3.1.2 – REÚSO INDIRETO NÃO PLANEJADO

O reúso indireto não planejado das águas é uma das formas de reúso que mais expõe a população ao risco de contaminação e que infelizmente ainda é utilizado em vários sistemas públicos, que captam águas que serviram para diluir esgotos a montante, de forma não planejada e não controlada.

3.1.3 – REÚSO POTÁVEL DA ÁGUA

No reúso potável direto o efluente tratado em níveis avançados é canalizado diretamente para o sistema de água potável.

No reúso potável indireto o efluente tratado em níveis avançados é despejado no meio ambiente para diluição natural e subsequente captação para abastecimento público.

'No Brasil, os exemplos de reúso potável indireto da água são fartos, sendo mais evidentes a ETA Cubatão que recebe águas da Represa Billings, o Baixo Cotia na Grande São Paulo e a seqüência de tratamentos dos municípios do Vale do Paraíba, sendo que neste último caso, a cidade a montante procede

a descarga de seu esgoto sanitário e efluentes industriais sem o tratamento adequado e a cidade a jusante capta e trata a água poluída, distribuindo o produto final, que ainda vem sendo objeto de questionamento por parte dos técnicos e autoridades sanitárias.' (SANTOS, 1992)

'Em El Paso, Texas (1985), opera a Fred Hervey Water Reclamation Plant, estação de reúso potável indireto com capacidade de 0,438 m³/s. A estação de tratamento dispõe de tratamento primário, tratamento secundário por lodos ativados, com aplicação de carvão ativado pulverizado, precipitação com cal, recarbonatação, filtração, ozonização e adsorção em carvão ativado granular, antes da infiltração no solo.' (HAMANN & MCEWEN, 1991, apud MANCUSO, 1992).

3.1.4 – REÚSO NÃO POTÁVEL

3.1.4.1 – REÚSO AGRÍCOLA

O reúso agrícola ocorre quando o efluente das estações de tratamento de esgotos, convenientemente condicionado, é utilizado para irrigação na agricultura de sustento ou forrageira e/ou para dessedentação de animais.

'Embora quando se pratica reúso agrícola haja, via de regra, recarga do lençol subterrâneo como subproduto, o objetivo precípua dessa prática é a irrigação de plantas alimentícias, tais como árvores frutíferas, cereais, etc., bem como plantas não alimentícias, tais como pastagens e forrações e também a dessedentação de animais.' (MANCUSO, 1992)

Segundo LEEUWEN (1995), o efluente de esgoto tratado tem sido usado para irrigação na África do Sul por muitos anos sem qualquer efeito perigoso para a colheita e para o solo.

'A irrigação de culturas é a principal forma de reúso da água nos países em desenvolvimento e ainda é uma modalidade em muitos países industrializados. O reúso da água para a irrigação paisagística de parques, campos de golfe, áreas de cinturões verdes, campos desportivos, gramados residenciais, etc.,

está bem estabelecido em países industrializados e a tendência ao emprego mais freqüente de sistemas duplos de distribuição em áreas urbanas tende a aumentar o reúso da água para todos os tipos de irrigação paisagística. Os problemas potenciais de irrigação podem ser classificados em função da salinidade, permeabilidade, toxicidade específica de íons e efeitos diversos.¹ (CROOK, 1993)

Pode-se observar critérios e padrões de água para reúso agrícola nas tabelas 2, 3, 4 e 5.

Tabela 2– Critérios da Califórnia – EUA - para tratamento e reúso de água.

Tipo de uso	Limite para coliformes totais	Tratamento requerido
Cultivo de forrageiras, plantas fibrosas e grãos, irrigação superficial de arvores frutíferas e parreirais.	_____	Primário
Pasto para animais leiteiros, Represamentos paisagísticos, irrigação paisagística (campos de golfe, cemitérios, etc.)	23 / 100 mL	Oxidação e desinfecção
Irrigação superficial de culturas alimentícias (a). Represamentos recreacionais restritos.	2,2 / 100 mL	Oxidação e desinfecção
Irrigação (aspersão) de culturas alimentícias (a). Irrigação paisagística (parques, playground, etc.)	2,2 / 100 mL	Oxidação, coagulação, clarificação, filtração (b) E desinfecção

Fonte : Crook (1993)

- (a) Podem ser feitas exceções nos requisitos para culturas que serão processadas industrialmente
- (b) A turbidez do efluente filtrado não pode exceder uma média de duas unidades de turbidez durante qualquer período de 24 horas.

Tabela 3 – Qualidade microbiológica recomendada para reúso da água na agricultura (a).

Categoria	Condições de reúso	Grupo exposto	Nematodos Intestinais (b) (média aritmética nº de ovos / L (c))	Coliformes fecais (média geométrica por 100 ml) (c)	Tratamento necessário para atingir a qualidade microbiológica requerida.
A	Irrigação de culturas prováveis de serem consumidas cruas, campos desportivos, parques públicos (d)	Trabalhadores consumidores público.	I	1000 (c)	Lagoas de estabilização em série, projetadas para a qualidade microbiológica requerida, ou tratamento equivalente
B	Irrigação de culturas de cereais, culturas industriais, culturas de forrageiras, pastos, arvores (e)	Trabalhadores	I	Nenhum padrão recomendado	Retenção em lagoas de estabilização durante 8 a 10 dias ou remoção equivalente de helmintos e coliformes fecais.
C	Irrigação localizada de culturas na categoria B, não ocorrendo a exposição de trabalhadores e de público	Nenhum	Não aplicável	Não aplicável	Pré-tratamento indicado pela tecnologia de irrigação, mas não inferior a sedimentação primária.

Fonte : OMS (1989)

- (a) Em casos específicos as orientações devem ser modificadas em função de levantamentos epidemiológicos locais, fatores sócio culturais e ambientais.
- (b) Espécies de *Ascaris*, *Trichurus* e lombrigas
- (c) Enquanto durar o período de irrigação
- (d) Para gramados públicos é recomendável uma orientação mais restrita (menos de 200 col. Fecais por 100 ml), como por exemplo para gramados de hotéis, um dos casos em que o público vir a ter contato direto.
- (e) No caso de arvores frutíferas a irrigação deve cessar duas semanas antes da fruta ser colhida e nenhuma fruta deve ser apanhada do chão. A irrigação por aspersão não deve ser empregada.

Tabela 4 - Padrões para água reusada para irrigação - Tunísia

Variável	Concentração máxima
DBO	30 (mg/L)
Sólidos Suspensos	30 (mg/L)
Arsênio	0.1 (mg/L)
Boro	3 (mg/L)
Cádmio	0.01 (mg/L)
Cobalto	0.1 (mg/L)
Ferro	5 (mg/L)
Manganês	0.5 (mg/L)
Mercúrio	0.001 (mg/L)
Níquel	0.2 (mg/L)
Selênio	0.05 (mg/L)
Zinco	5 (mg/L)
Parasitas Intestinais	< 1 / litro

Fonte : Adaptado de SETTI (1995)

Tabela 5 - Limites Recomendados para Elementos Traços na Água de Reúso Para Irrigação

Elemento	Uso a Longo Prazo (mg/L) (a)	Uso a Curto Prazo (mg/L) (b)
Alumínio	5.0	20.0
Ársênio	0.10	2.0
Berílio	0.10	0.5
Boro	0.75	2.0
Cádmio	0.01	0.05
Cromo	0.1	1.0
Cobalto	0.05	5.0
Cobre	0.2	5.0
Fluoreto	1.0	15.0
Ferro	5.0	20.0
Chumbo	5.0	10.0
Lítio	2.5	25
Manganês	0.2	10.0
Molibdênio	0.01	0.05
Níquel	0.2	2.0
Selênio	0.02	0.02
Vanádio	0.1	1.0
Zinco	2.0	10.0

Fonte: National Academy of Sciences - National Academy of Engineering (1973) Apud Crook (1993)

(a) Para uso contínuo da água em todos os solos

(b) Para uso da água por um período de até 20 anos em solos neutros de textura fina ou em solos alcalinos

3.1.4.2 – REÚSO INDUSTRIAL

Trata-se do reúso do efluente das estações de tratamento de esgotos, convenientemente condicionado por tratamento posterior, se necessário, para torres de resfriamento, caldeiras, águas de processamento, construções civis e fins menos nobres, que possam prescindir da qualidade da água potável.

'O reúso não potável industrial pode se dar internamente às instalações industriais, caracterizando a reciclagem interna, ou por meio de fonte externa, de forma direta ou indireta.' (MANCUSO, 1992)

'Os reúsos industriais da água incluem água para resfriamento, processamento, alimentação de caldeiras, lavagem, transporte de material, podendo também integrar o produto da indústria. Aproximadamente 75% de todo reúso industrial destina-se a refrigeração.' (CROOK, 1993)

Pode-se observar critérios e padrões de água para reúso industrial nas tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6 – Fatores a observar quanto à qualidade da água para reúso industrial.

Resíduos Orgânicos	Reflorescimento bacteriológico Depósito de limo e incrustações Escumas
Amônia	Corrosão de ligas baseadas em cobre Estímulo do crescimento microbiológico Interferência com a desinfecção
Sólidos em Suspensão	Deposições Entupimentos
Cálcio, Magnésio, Ferro, Sílica	Tuberculização

Fonte : Crook (1993)

Tabela 7 – Critérios recomendados para a água de reposição em torres de refrigeração.

Variável	Limite Recomendado (mg/L)
Sílica	50
Cloretos	500
Sólidos dissolvidos totais	500
Dureza	650
Alcalinidade	350
Sólidos suspensos totais	100
Amônia	1,0
Alumínio	0,1
Ferro	0,5
Manganês	0,5
Cálcio	50
Magnésio	30
Bicarbonato	24
Sulfato	200
Fósforo	1,0
pH	6,8-7,2
Coliformes totais	2,2

Adaptado da WPCF (1989) e de Asano et al (1988) Fonte : Crook (1993)

Tabela 8 – Critérios de qualidade da água para alimentação de aquecedores.

Variável	Baixa Pressão	Alta Pressão
Sílica (mg/L)	30	0,7
Alumínio (mg/L)	5	0,01
Ferro (mg/L)	1	0,05
Manganês (mg/L)	0,3	0,01
Amônia (mg/L)	0,1	0,1
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	700	200
Cobre (mg/L)	0,5	0,05
Dureza (mg/L)	350	0,07
Alcalinidade (mg/L)	350	40
Oxigênio dissolvido (mg/L)	2,5	0,007
Sólidos em suspensão (mg/L)	10	0,05

Fonte: National Academy of Sciences - National Academy of Engineering (1973) Apud Crook (1993)

3.1.4.3 – REÚSO RECREACIONAL

'Para coleções de águas a serem usadas para fins recreacionais de contato primário, definido como aquele onde ocorre submersão do corpo humano por longos períodos, a água precisa ter aspecto estético agradável, ausência de substâncias tóxicas ou irritantes à pele e olhos, além da ausência de organismos patogênicos.' (MANCUSO, 1992)

Em South Lake Tahoe, California, os efluentes a nível terciário são bombeados para o reservatório Indian Creek. A excelente qualidade deste reservatório permite esportes que pressupõem contato primário com a água, bem como propicia a sobrevivência de peixes extremamente exigentes, como a truta.

'Com relação à recreação de contato secundário, que inclui pescaria, passeios de barco, etc., considera-se que eventuais imersões de corpo sejam acidentais, de curta duração e não freqüentes. Desse modo, as condições estéticas assumem grande importância salientando-se sólidos em suspensão, material flutuante, lodos, limos, plantas aquáticas em excesso, cor, odor, sabor,

turbidez, espumas, óleos e graxas, acidez ou alcalinidade que possam ocasionar corrosão em barcos e motores.'(MANCUSO, 1992)

3.1.4.4 – REÚSO DOMÉSTICO

Os reúsos domésticos de água incluem água para rega de jardins residenciais, para descargas sanitárias e a utilização deste tipo de água em grandes edifícios. A distribuição de água é feita através de sistemas duplos, para se evitar riscos de ingestão acidental dessa água. Para mitigação desse risco recomenda-se algumas medidas construtivas, como material de construção diferente daquele usado para abastecimento d' água, diferenciação através de cores e avisos impressos na tubulação.

Na Índia, um conjunto de 7 grandes edifícios comerciais tratam e recirculam seus esgotos para atender às necessidades do sistema de ar condicionado dos edifícios. O processo de tratamento consiste em gradeamento, aeração prolongada, decantação, filtro de areia e cloração.

3.1.4.5 - REÚSO PARA MANUTENÇÃO DE VAZÃO DE CURSOS DE ÁGUA

Trata-se da utilização planejada de efluentes de estações de tratamento de esgoto para garantir vazão mínima de diluição dos esgotos, de fontes pontuais ou não, descarregadas em determinado curso receptor. Esta manutenção pode também ser realizada em períodos de seca para manter o rio navegável.

3.1.4.6 - AQUICULTURA

A aquícultura consiste na produção de peixes e plantas aquáticas visando a obtenção de alimentos e/ou energia, utilizando-se os nutrientes presentes nos efluentes tratados.

Cerca de 25% do esgoto de Munique, na Alemanha, é tratado em um complexo de 233 ha de lagoas de peixes, que consiste em 30 lagoas que operam paralelamente com o período de detenção de 40 horas.

3.1.4.7 - RECARGA DE AQÜÍFEROS

'A recarga de aquíferos é feita com os objetivos de evitar a intrusão de cunhas salinas no aquífero de água doce, de armazenar água de qualidade recuperada para uso futuro, de evitar a depleção dos níveis d' água do lençol subterrâneo, de controlar ou prevenir a ocorrência de recalques do solo e de aumentar a reserva do aquífero potável ou não potável. A recarga de aquíferos pode ser feita por irrigação superficial, por injeção direta, por infiltração no solo de barranco ou de leito dos rios resultante do aumento da vazão dos cursos d' água.' (CROOK, 1993)

O Water Factory 21, Orange Country, Califórnia, injeta 660 l/s de efluentes tratados em nível avançado em uma série de poços, visando reduzir a intrusão salina, proveniente do Oceano Pacífico, no aquífero utilizado para abastecimento. Esse sistema funciona desde 1975.

Segundo LEEUWEN (1995), o Conselho de Pesquisa Científica e Industrial da África do Sul (CSIR), vem pesquisando tecnologias para recuperação de água de efluentes secundários desde 1960. Com os resultados das pesquisas construiu-se, em 1970, a "Stander Water Reclamation Plant". O processo constituía em tratar o efluente sedimentado do filtro biológico com coagulação com cal, dois estágios de sedimentação, "stripping" de amônia, cloração ao "breakpoint", filtro de areia, adsorção em carvão ativado granular, cloração final e estabilização.

No meio dos anos 70, com a disponibilidade de efluente de lodo ativado e com a introdução da ozonização, a "Stander Water Reclamation Plant" tinha desenvolvido o seguinte processo: efluente de lodo ativado, coagulação, floculação, sedimentação, ozonização, filtro de areia, carvão ativado granular biológico, cloração e estabilização.

3.1.5 - RISCOS À SAÚDE

'Os riscos à saúde dependem fundamentalmente da tecnologia empregada em cada modalidade de reúso. Se, por um lado, os riscos relacionados aos vários tipos de reúso para fins não potáveis devem-se aos contaminantes microbiológicos e/ou elementos químicos de efeitos tóxicos ou subagudos de resposta rápida, por outro, para os riscos associados ao reúso potável direto, além desses contaminantes, devem ser considerados os riscos decorrentes dos efeitos devido à exposição contínua e de longo prazo aos chamados elementos químicos traços potencialmente carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos.' (MANCUSO, 1992)

'Quando se fala em qualidade de água a ser reusada, é preciso ter em mente os contaminantes presentes no esgoto que para efeito didático, foram classificados em dois grandes grupos:

- Contaminantes biológicos: vírus, bactérias, protozoários e helmintos
- Contaminantes químicos: orgânicos e inorgânicos.' (MANCUSO, 1992)

Os contaminantes biológicos são os microrganismos presentes no esgoto bruto, que tem origem nas fezes e urina do homem e animais infectados e são responsáveis pela disseminação das doenças de veiculação hídrica.

'Para a inativação de vírus as dosagens de cloro variam de 4 a 10 ppm com tempo de contato de até 60 minutos. O ozônio é melhor virucida que o cloro. Doses de 6 mg/L com tempos de contato de até 10 minutos são utilizadas com sucesso na desinfecção.' (SANTOS, 1992)

'As bactérias de diversas espécies aparecem nas fezes de indivíduos saudáveis, podendo variar muito em função da estrutura epidemiológica da população considerada, sendo utilizadas como indicador de poluição fecal, destacando-se o coliforme fecal *Escherichia coli* e *Enterococci* e algumas bactérias anaeróbicas tais como *Clostridium bacteroides* e *Bifidobacterium*. ' (SETTI, 1995)

'Os parasitas presentes no esgoto bruto são representados por protozoários e pelos vermes parasitas intestinais (helmintos). Os vermes parasitas intestinais são transmitidos pela ingestão de águas contaminadas ou

alimentos contaminados. Alguns helmintos são infectivos quando adultos ou em forma de larvas, enquanto outros podem ser infectivos enquanto ovos, estes especialmente resistentes no meio ambiente.' (SETTI, 1995)

'Há elementos químicos que produzem efeitos agudos e crônicos, detectáveis apenas após longos períodos de exposição. Podem ser mutagênicos, teratogênicos ou carcinogênicos e classificam-se em orgânicos e inorgânicos.' (SANTOS, 1992)

'Os contaminantes químicos orgânicos podem ser biodegradáveis ou refratários, sendo os últimos de maior interesse e, em especial, um grupo de compostos, os trihalometanos. Os trihalometanos são subprodutos do tratamento de água ou esgoto, formados pela combinação do cloro utilizado para desinfecção com compostos orgânicos com os quais tem contato.' (SETTI, 1995)

O material orgânico precursor de trihalometanos, ou simplesmente precursor, é basicamente constituído de substâncias húmicas aquáticas (ácidos húmicos, ácidos himatomelânicos e ácidos fúlvicos).

'Três caminhos possíveis despontam para o controle de THMs na água tratada, sem perder-se de vista, porém, a necessidade de se preservar a eficiência do processo de desinfecção: i) o uso de desinfetantes alternativos que não contenham cloro livre; ii) a remoção de precursores antes da aplicação de cloro no processo; iii) a remoção de trihalometanos e outros subprodutos da desinfecção após a sua formação. Todas essas vias de controle apresentam vantagens e desvantagens na sua aplicação.' (ISAAC, 1993)

Segundo SANTOS (1992), os pesticidas e os trihalometanos são tóxicos a partir de determinadas concentrações, podendo ser, na maioria dos compostos, cancerígenos ou mutagênicos. Alguns organoclorados, por serem cumulativos, podem ser transferidos de elo a elo da cadeia alimentar. Para remoção de organoclorados pode-se usar carvão ativado e ozonização.

Pode-se observar nas tabelas 9 e 10 alguns compostos orgânicos e inorgânicos de interesse sanitário e as doenças a eles associadas.

Tabela 9 - Alguns compostos químicos orgânicos de interesse sanitário para as águas e doenças a eles associadas.

COMPOSTO ORGÂNICO	EFEITOS SOBRE A SAÚDE	COMPOSTO ORGÂNICO	EFEITOS SOBRE A SAÚDE
SOLVENTES		PESTICIDAS E HERBICIDAS CLORADOS	
Diclorometano	Tóxico ao fígado	DDT	Câncer
Clorofórmio	Câncer	DDE	Câncer
Bromodiclorometano	Câncer	Aldrin	Câncer
Bromofórmio	Câncer	Endrin	Câncer
Tetracloro de carbono	Câncer	Dieldrin	Câncer
1, 1, 1, - Tricloroetano	Câncer	Toxaphene	Câncer
1, 1, 2, - Tricloroetano	Câncer	Mirex	Câncer
Dibromocloropropano	Câncer	Kepone	Câncer
		Lindano	Câncer
AROMÁTICOS VOLÁTEIS		Pentaclorofenol	Câncer
Benzeno	Leucopenia	Metoxicloro	Sistema nervoso central
Tolueno	Leucopenia	Clordano	Câncer
Xileno	Leucopenia	Parathion	Sistema nervoso central
Hexaclorobenzeno	Câncer		
2, 4, 6, - Triclorofenol	Câncer	DIELÉTRICOS	
2, 4, - Diclorofenol	Tóxico ao fígado	Bifenil Policlorado (PCB)	Câncer
		Arocloro 1260	Câncer
TINTAS E DERIVADOS		Dibutil phtalato	Defeitos nascimento
		Bis (2-etilhexa) phtalato	Defeitos nascimento
HIDROCARBONOS		Trimetil fosfato	Câncer
		Uretano	Câncer
AROMÁTICOS POLINUCLEADOS			

Fonte: LAVRADOR (1987)

Tabela 10 - Alguns contaminantes químicos inorgânicos de interesse sanitário para as águas e doenças a eles associadas.

COMPOSTO INORGÂNICO	EFEITOS SOBRE A SAÚDE
Antimônio	Teratogenia, doenças cardiovasculares e dermatites
Arsênio	Disfunções renais e hepáticas e câncer de pele
Asbesto	Câncer gastrointestinal
Bário	Estimulante muscular e bloqueio nervoso
Berílio	Osteoclerosis, câncer e teratogenia
Bromo	Danos ao sistema nervoso
Cádmio	Disfunção renal e teratogenia
Dióxido de cloro	Irritação da mucosa bucal
Cobre	Disfunções gastrointestinais
Cianeto	Tóxico ao sangue
Chumbo	Danos ao sistema nervoso central
Mercúrio	Danos ao sistema nervoso central e teratogenia
Nitratos	Metemoglobinemia
Prata	Argirose (deposição de prata sobre a pele)
Radioatividade	Danos genéticos
Selênio	Disfunções hepáticas e renais
Sódio	Hipertensão e doenças cardiovasculares
Tálio	Danos ao sistema nervoso central
Zinco	Danos gastrointestinais e ao pâncreas

Fonte: LAVRADOR (1987)

'Dentre os contaminantes químicos inorgânicos os principais são: os metais pesados, os nitratos, o asbesto e a radioatividade.' (SANTOS, 1992)

'Os nitratos são de particular importância no reúso, pois os esgotos apresentam altas concentrações de nitrogênio, que pode ser convertido em nitrato, que quando ingerido pode causar metemoglobinemia em crianças e adultos debilitados.' (SETTI, 1995)

3.2 - PÓS-TRATAMENTO

Segundo dados do PNAD/96, 49% do esgoto sanitário produzido no Brasil são coletados em rede pública, sendo que deste apenas 32% são tratados, perfazendo cerca de 16% do total de esgoto gerado. Diante destes números, aliado ao quadro epidemiológico e ao perfil sócio-econômico das comunidades brasileiras, constata-se a necessidade por sistemas simplificados de tratamento dos esgotos. Estes sistemas devem conjugar os seguintes requisitos principais (CHERNICHARO, 2001):

- ✓ Baixo custo de implantação;
- ✓ Elevada sustentabilidade do sistema, relacionado à pouca dependência de fornecimento de energia, de peças e equipamentos de reposição;
- ✓ Simplicidade operacional, de manutenção e de controle (pouca dependência de operadores e engenheiros altamente especializados);
- ✓ Baixos custos operacionais;
- ✓ Adequada eficiência na remoção das diversas categorias de poluentes (matéria orgânica biodegradável, sólidos suspensos, nutrientes e patogênicos);
- ✓ Pouco ou nenhum problema com a disposição do lodo gerado na estação;
- ✓ Baixos requisitos de área;
- ✓ Existência de flexibilidade em relação às expansões futuras e ao aumento da eficiência;

- ✓ Possibilidade de aplicação em pequena escala (sistemas descentralizados), com pouca dependência da existência de grandes interceptores;
- ✓ Fluxograma simplificado de tratamento (poucas unidades integrando a estação);
- ✓ Elevada vida útil;
- ✓ Ausência de problemas que causem transtornos à população vizinha;
- ✓ Possibilidade de recuperação de subprodutos úteis, visando sua aplicação na irrigação e na fertilização de culturas agrícolas;
- ✓ Existência de experiência prática.

Embora não exista uma solução que atenda integralmente a todos estes requisitos, existem várias alternativas que atendem, em maior ou menor grau, aos principais requisitos que devem ser observados num estudo técnico-econômico de escolha de alternativas. Entende-se que, atualmente, no Brasil, os sistemas anaeróbios encontram uma grande aplicabilidade. As diversas características favoráveis destes sistemas, como o baixo custo, simplicidade operacional e baixa produção de sólidos, aliados às condições ambientais no Brasil, onde há a predominância de elevadas temperaturas, tem contribuído para a colocação dos sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos em posição de destaque.

Apesar de suas grandes vantagens, os reatores anaeróbios dificilmente produzem efluente que atende aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira. Torna-se de grande importância, portanto, o pós-tratamento dos efluentes dos reatores anaeróbios, como uma forma de adequar o efluente tratado aos requisitos da legislação ambiental e propiciar a proteção dos corpos d'água receptores dos lançamentos dos esgotos. (CHERNICHARO, 2001):

O principal papel do pós-tratamento é o de completar a remoção da matéria orgânica, bem como o de propiciar a remoção de constituintes poucos afetados no tratamento anaeróbio, como os nutrientes (N e P) e os organismos patogênicos (bactérias, helmintos, protozoários e vírus).

Considerando que a linha de tratamento reatores anaeróbio/pós-tratamento vem se constituindo na principal alternativa de tratamento de esgotos em nosso país, a FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), o CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a CEF (Caixa Econômica Federal) vem apoiando o desenvolvimento do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB.

A rede de pesquisa no âmbito do PROSAB foi composta, no edital 2, por 12 instituições, de 11 diferentes estados brasileiros. As doze instituições que integraram a rede desenvolveram pesquisas em 19 temas diferentes, que podem ser agrupados em 8 modalidades de pós-tratamento, conforme pode-se ver na tabela 11. Todos os temas pesquisados foram relacionados ao pós-tratamento de efluentes domésticos, provenientes de reatores anaeróbios, e objetivaram a remoção complementar dos seguintes poluentes principais: matéria orgânica, sólidos suspensos, nutrientes (N e P) e microorganismos patogênicos.

Tabela 11 - Modalidades de pós-tratamento de efluentes anaeróbios e temas de pesquisa abordados no PROSAB – Edital 2

Modalidades de tratamento	Tema de pesquisa
Pós-tratamento no solo	Vala de filtração
	Infiltração rápida
	Irrigação subsuperficial
	Escoamento superficial
Pós-tratamento em lagoas	Lagoa de polimento
	Lagoa de alta taxa de produção de algas
	Filtro biológico percolador
Pós-tratamento em reatores com biofilme	Biofiltro aerado submerso
	Leito fluidizado aeróbio
	Filtro anaeróbio
	Reator anaeróbio horizontal de leito fixo
Pós-tratamento em reatores de lodos ativado	Reator anaeróbio de leito granular expandido
	Sistema de lodos ativados convencional
	Sistema de reatores seqüenciais em batelada
Pós-tratamento em sistemas de flotação	Microaeração e flotação
	Flotação por ar dissolvido
Pós-tratamento em sistemas de filtração	Filtração ascendente em leito de pedregulho
Pós-tratamento em sistemas de desinfecção	Fotoreator de ultravioleta
Pós-tratamento do biogás	Filtro de turfa

(CHERNICHARO, 2001)

3.3 - OZÔNIO

'Ozone ou ozônio (O_3) é uma forma alotrópica de alta energia do elemento oxigênio. O seu nome, de origem grega, significa odor. Sendo um poderoso oxidante, tem uma ação desinfetante mais intensa e mais rápidas do que o cloro. É o germicida mais eficiente que se conhece.' (AZEVEDO NETTO, 1995)

'A rigor, a utilização do ozônio apresenta como principais vantagens a redução de gosto, odor e cor, a redução na formação de subprodutos organo-halogenados (como THM), o alto poder oxidante, a ação desinfetante para uma ampla faixa de pH e a ação bactericida 300 a 3000 vezes maior que o cloro (para o mesmo tempo de contato).' (ISAAC, 1993)

Segundo LANGLAIS et al. (1991), algumas aplicações do ozônio no tratamento de águas residuárias são:

- ♦ desinfecção e controle de algas
- ♦ oxidação de compostos inorgânicos (ferro, manganês, etc)
- ♦ remoção de cor
- ♦ oxidação de compostos orgânicos específicos, tais como pesticidas, detergentes e fenóis
- ♦ remoção de cianetos
- ♦ remoção de sólidos suspensos
- ♦ melhora na biodegradabilidade de compostos orgânicos dissolvidos
- ♦ preparação do carvão ativado granular para a remoção biológica da amônia e compostos orgânicos dissolvidos.

'A capacidade do ozônio em reduzir a concentração de Carbono Orgânico Total (TOC), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) de esgotos já foi demonstrada.' (NARKIS, 1980, apud CALVOSA, 1991)

'Durante muitos anos a aplicação de ozônio foi considerada principalmente como processo de desinfecção e muitas vezes como alternativa para a cloração. Atualmente o conceito ampliou-se e já se considera a ozonização como parte integrante de tratamento com efeitos específicos sobre a qualidade da água. A

sua aplicação tornou-se quase obrigatória na purificação. Por outro lado, os aperfeiçoamentos havidos na tecnologia de produção e de controle contribuíram consideravelmente para a economia do processo e para sua confiabilidade.' (AZEVEDO NETTO, 1995)

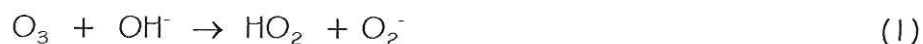
Sabe-se que o cloro tem sido a escolha tradicional nas estações de tratamento de água, por ser um forte oxidante. ROOK (1974) apud DI MATTEO (1992) descreve que, na década de 70, observou-se que a adição de cloro nas águas de abastecimento público não trazia somente efeitos positivos. Através da reação do mesmo com a matéria orgânica, são formados subprodutos prejudiciais a saúde, especialmente compostos halogenados, tais como os THM. Tal efeito negativo é intensificado pela qualidade declinante da água bruta, devido ao aumento dos volumes dos esgotos domésticos e de águas residuárias industriais lançados nos rios e aos avanços tecnológicos que incluíram a produção de mais compostos químicos, elementos estes que, invariavelmente, aparecem nos afluentes às estações de tratamento de água.

Segundo LEEUWEN (1995), os principais requisitos para o reúso potável são: tratamento biológico, clarificação, desinfecção e remoção de poluentes dissolvidos. A ozonização tem se demonstrado muito efetiva e benéfica para todos os quatro requerimentos na África do Sul.

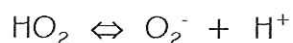
O ozônio é produzido através de descarga elétrica em uma abertura, através da qual escoo um gás contendo ar ou oxigênio seco. A concentração de ozônio no gás é de 2 a 4% quando o ar é usado na sua geração e de 6 a 8 % quando o oxigênio é usado na sua geração. Concentração de 30% de ozônio no ar pode causar explosão.

De acordo com NEBEL (1981), o ozônio é o segundo oxidante mais poderoso que existe, sendo excedido apenas pelo flúor, neste potencial. Trata-se de um gás que tem ponto de ebulição a $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pressão atmosférica, é parcialmente solúvel na água e facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05 mg/L).

A decomposição do ozônio em soluções aquosas, segundo o mecanismo proposto por HOIGNÉ, STAEHELIN & BADER descrito em LANGLAIS et al., (1991), são apresentados a seguir:



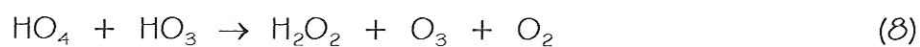
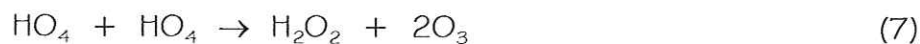
Os autores apontam que o superóxido aniônico (O_2^-) e o radical hidroperoxil (HO_2) estão em equilíbrio, de tal forma que:



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



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



As reações mostradas anteriormente incluem as etapas de iniciação (1), propagação (2 a 6) e quebra das reações em cadeia (7 e 8).

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

A decomposição do ozônio na água é influenciada por agentes iniciadores, promotores e inibidores.

'Os iniciadores da reação indireta tipo radical livre são compostos inorgânicos (por exemplo : íons hidroxila (OH^-), íons hidroperóxidos (HO_2^-) e alguns cátions) bem como orgânicos (ácido glioxílico, ácido fórmico e substâncias húmicas) capazes de induzir a formação do íon superóxido (O_2^-) a partir de uma molécula de O_3 . A radiação ultravioleta no comprimento de onda de 253,7 nm também é capaz de iniciar o processo. A ativação do ozônio pela radiação ultravioleta, juntamente com a combinação H_2O_2 / HO_2^- , é a base do processo avançado de oxidação, uma vez que esta radiação ao entrar em contato com a água, possibilita a combinação de radicais hidroxil com a formação de peróxido de hidrogênio. Este pode ser fotolizado ou decomposto pelo ozônio, resultando em ambos os casos na formação de radicais hidroxil (OH^\bullet), os quais podem iniciar novamente a decomposição do ozônio.' (SAIA, 1999)

'Os promotores são moléculas orgânicas (por exemplo, grupos aril, ácido fórmico, ácido glioxílico, álcoois primários e ácidos húmicos) e inorgânicos (por exemplo, espécies fosfato) capazes de regenerar o ânion superóxido (O_2^-) a partir do radical hidroxil (OH^\bullet).' (SAIA, 1999)

'Os inibidores são compostos capazes de consumir radicais hidroxil (OH^\bullet) sem regenerar o ânion superóxido, diminuindo a velocidade de decomposição do ozônio na água. Deste modo, dois resultados diferentes podem ocorrer: mais ozônio estará disponível para as reações diretas as quais são seletivas, e menos oxidações induzidas pelo radical OH^\bullet ocorrerá. Dentre os inibidores,

incluem-se os íons carbonato e bicarbonato, grupos álcalis, álcoois terciárias e substâncias húmicas.' (SAIA, 1999)

'A superfície de contato entre o gás e o líquido influi sobremaneira na taxa de absorção. Para aumentar a eficiência da absorção, o gás contendo ozônio é introduzido na água sob a forma de bolhas em colunas ou câmaras relativamente profundas, com escoamentos em sentidos contrários. Com base na teoria de transferência de gases em água, algumas observações são importantes, tais como: a) a taxa de dissolução resulta maior com o aumento da altura da coluna líquida acima do difusor de gás; b) a mistura auxilia a transferência do ozônio para a água mesmo com gradientes de velocidade e número de Reynolds inferiores a, respectivamente, 150 s^{-1} e 2000.' (DI BERNARDO, 1993)

A aplicação de ozônio tem vários efeitos: oxidação da matéria orgânica, produzindo ozonidas e CO_2 , alveamento e redução da cor, redução dos teores de ferro e manganês, ação sobre ácidos húmicos, formando produtos biodegradáveis, desintegração de fenóis, remoção de certas substâncias orgânicas não biodegradáveis.' (AZEVEDO NETTO, 1995)

'O ozônio é um agente poderoso, de ação rapidíssima. É mais eficiente do que o cloro na eliminação de esporos, cistos de amebas e de poliovírus. A demanda de O_3 é muito influenciada pela presença de matéria orgânica.' (SETTI, 1995)

'Embora possa haver um número elevado de diferentes compostos orgânicos na água, alguns merecem atenção especial, tais como aqueles que conferem sabor e odor à água, destacando-se a geosmina e os fenóis. As substâncias húmicas e os pesticidas também sofrem a ação do ozônio. A oxidação de fenóis inicia-se com a formação de compostos di-hidroxiaromáticos, tri-hidroxiaromáticos e quenônios. Posteriormente, com a quebra dos anéis aromáticos, há formação de ácido oxálico, mais estável.' (DI BERNARDO, 1993)

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

'Devido a sua estrutura dipolar, o ozônio pode reagir como um dipolo, um agente hidrofílico ou agente nucleofílico, exemplificando a reação direta (molecular) do ozônio. A ativação da molécula de ozônio pelos íons hidroxila, por hidroperóxidos e pela radiação ultravioleta conduz à formação de diversos radicais, exemplificando a reação indireta (radicalar).' (DI BERNARDO, 1993)

Segundo GILLI et al., (1989) apud MARCHIORETO (1999), os mecanismos de ação do ozônio em compostos orgânicos ocorrem através de suas reações com estes compostos, podendo ser divididos em dois tipos: reações diretas, as quais envolvem o ozônio molecular e reações indiretas que abrangem reações com os radicais hidroxil OH° .

HOIGNÉ & BADER (1983) apud MARCHIORETO, M. M. (1999) afirmam que enquanto a reação direta do ozônio é altamente seletiva e relativamente lenta, a reação indireta pode ocorrer facilmente, com a rápida reação do radical OH° com os muitos compostos presentes na massa líquida.

'As reações diretas podem ser observadas em soluções com baixo pH ou na presença de radicais seqüestrantes, tal como os íons bicarbonato, que extinguem a reação em cadeia, estabilizando, desta forma, o ozônio que irá reagir diretamente com os compostos orgânicos. Estas reações são altamente seletivas e limitadas a compostos aromáticos insaturados e alifáticos bem como a grupos funcionais específicos.' (RICE, 1980 apud SAIA, 1999)

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

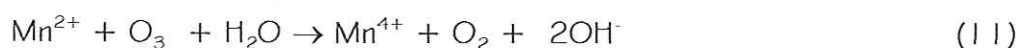
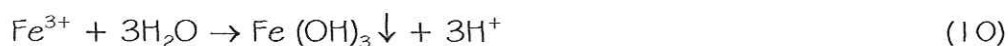
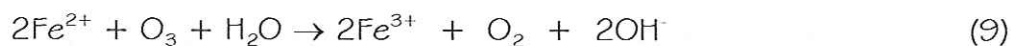
'Os problemas encontrados freqüentemente com a utilização do cloro na remoção de algas e matéria orgânica, tais como aparecimento de gosto e odores indesejáveis e a formação de trihalometanos, indicaram como alternativa a utilização do ozônio, como oxidante.' (FRANCISCO JR., 1989)

NEBEL (1981) relata que a química inorgânica do ozônio abrange a maioria dos membros da tabela periódica, já que o ozônio é dotado de um potencial de oxidação com cerca de + 2,09 V. Segundo o autor, o ozônio pode reagir com íons metálicos, como o cálcio e o sódio, formando ozonetos e óxidos. Todos os membros da série dos haletos, excetuando o flúor, reagem com o ozônio.

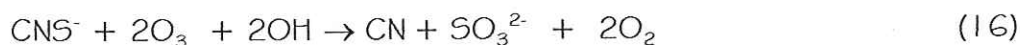
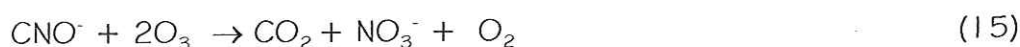
'Para ocorrer a oxidação do ferro presente na água bruta, bem como promover a remoção de matéria orgânica, gosto, odores e a desinfecção, pode-se utilizar com sucesso o gás ozônio.' (MARIANNO, 1989)

Quando ferro ou manganês estão presentes como cátions livres, eles são facilmente oxidados por agentes menos poderosos que o ozônio ou até mesmo por aeração. Entretanto, quando o manganês encontra-se complexado com matéria orgânica, o cloro não tem sido eficaz na quebra de tais complexos. Em tais casos, tanto o ozônio como o dióxido de cloro tem sido usados como oxidantes.

Segundo NEBEL (1981), as reações de oxidação do ferro e do manganês pelo ozônio são:



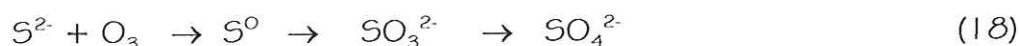
Com relação ao nitrogênio GARLAND et al., (1980) citam os ânions nitrogenosos como, por exemplo, nitritos, cianetos, cianatos, tiocianatos e outros, os quais são oxidados pelo ozônio:



Os autores mencionam também que a oxidação do sulfito (SO_3^{2-}) e cianetos (CN^-) pelo ozônio produzem:



O íon sulfeto pode ainda ser facilmente oxidado a enxofre, sulfito e finalmente a sulfato.



NEBEL (1981) declara que a turbidez presente na água é removida pela ozonização através da combinação da oxidação química e neutralização de cargas.

Segundo GÄHR et al., (1994) apud SAIA (1999), o pH apresenta relevante influência na reação de descoloração, como resultado da relação entre o potencial de oxidação e o procedimento de decomposição do ozônio. Em soluções alcalinas, o potencial de oxidação é igual a + 1,4 V, mas são gerados produtos altamente reativos, tais como radicais hidroxil (OH^\bullet), os quais são capazes de oxidar produtos altamente resistentes. Já em soluções ácidas o potencial de oxidação é maior em relação ao apresentado para soluções

alcalinas, sendo igual a + 2,08 V, mas são geradas espécies menos reativas e a reação do oxidante com as moléculas orgânicas são mais seletivas.

Segundo AZEVEDO NETTO (1995), a ozonização não apresenta os inconvenientes que ocorrem com a cloração em relação a presença de amônia e à temperatura (no caso do ozônio a influência é pequena). Comparando-se os custos da ozonização com os da cloração na desinfecção de água, encontra-se que os primeiros são o dobro dos segundos. Isso se explica pelo custo relativamente elevado dos equipamentos para a produção de ozônio e também pelo consumo de energia elétrica (18 a 30 watts hora / grama de O₃).

Segundo LEEUWEN (1995), um desinfetante efetivo deve ser usado para assegurar a eliminação de todos os patogênicos, deixar mínimo de subprodutos da desinfecção e manter residual durante a distribuição. Nenhum desinfetante tem todas essas propriedades e a combinação do efeito do ozônio e do cloro tem demonstrado ser a mais efetiva.

O ozônio quando utilizado no tratamento não deixa residual no efluente e aumenta a concentração de oxigênio dissolvido, com isso torna-se uma boa opção para o tratamento de efluentes líquidos.

GASI et al (1989) avaliaram a aplicação de ozônio para melhoria do efluente de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo. Para a avaliação foram montadas duas colunas piloto com volume de 300 L. As duas colunas eram ligadas em série de forma a possibilitar o escoamento do líquido e gás no mesmo sentido para a primeira coluna (co-corrente) e em sentido oposto na segunda coluna (contracorrente). A introdução do ozônio era feita através de difusores porosos de bolhas finas pela base das duas colunas.

Foram realizados dois testes. O primeiro com tempo de contato de 30 minutos, concentração de ozônio 15.9 mg/L e vazão do efluente de 600 L/h. No segundo ensaio o tempo de contato foi de 50 minutos a concentração de ozônio de 16.7 mg/L e vazão do efluente de 360 L/h. As concentrações do efluente do UASB e as concentrações observadas após os dois testes podem ser observadas na tabela 12.

Tabela 12 - Resultados da aplicação de ozônio em efluentes de UASB.

Variáveis	Efluente UASB (1 ^o teste)	Efluente da ozonização	Efluente UASB (2 ^o teste)	Efluente da ozonização
Vazão (L/h)	600	600	360	360
Aplicação de O ₃ (mg O ₃ /L)	-	15,9	-	16,7
Tempo de contato (min)	-	30	-	50
pH	6,3	7,1	6,4	7,5
DQO (mg/L)	126	75 (41%)	120	53 (56%)
DBO ₅ (mg/L)	42	21 (49%)	41	20 (53%)
SST (mg/L)	51	23 (55%)	34	13 (62%)
Cor (mg Pt/L)	26	11 (58%)	50	19 (63%)
Turbidez (NTU)	21	16 (24%)	16	10 (37%)
NTK (mg/L)	31	26 (17%)	30	28 (7%)
NO ₃ ⁻ - N (mg/L)	0,05	0,21	0,05	0,94
P-total (mg/L)	4,02	3,41 (15%)	3,68	3,15 (14%)
Surfactantes (mg/L)	4,63	1,52 (67%)	5,3	0,53 (90%)
Coliformes totais (NMP/100mL)	1,2 x 10 ⁷	5,5 x 10 ⁴ (99,54%)	2 x 10 ⁷	1,6 x 10 ⁴ (99,92%)
Coliformes fecais (NMP/100mL)	1,6 x 10 ⁶	1,1 x 10 ⁴ (99,28%)	3,5 x 10 ⁶	84 (99,998%)
Estreptococos fecais (NMP/100mL)	9,8 x 10 ⁵	4,9 x 10 ³ (99,5%)	9,6 x 10 ⁵	66 (99,993%)
C. Perfringens (NMP/100mL)	1,4 x 10 ⁵	7,8 x 10 ⁵ (NR)	8 x 10 ⁴	2070 (97,42%)
Salmonella	Presente 75% amostras	Presente 33% amostras (66,67%)	Presente 86% amostras	ausente (100%)
Colifagos (UFP/100mL)	6,2 x 10 ⁴	300 (99,52%)	6,4 x 10 ⁴	24 (99,96%)
Ovos e larvas de helmintos (n/500mL)	1,8	0,2 (88,89%)	1,25	0 (100%)
Cistos de protozoários (n/500mL)	0	0	0,125	0 (100%)

NR - não removido

Fonte: GASI et al (1989)

GASI et al (1989) compararam os custos de investimento, área necessária e potências instaladas para os processos de aeração prolongada e sistema de reator UASB mais ozonização. O sistema reator UASB mais ozonização exigiu menores áreas e menor potência instalada. Considerando os custos de investimento, foi observado que o sistema reator UASB mais ozonização é competitivo com o processo de aeração prolongada, começando a ter vantagens em custo para populações iguais ou maiores que 50.000 habitantes. O efluente obtido através do sistema reator UASB mais ozonização teve uma qualidade superior quando comparado com o efluente do processo de aeração prolongada, levando-se em conta a sobrevivência de organismos

patogênicos, níveis de oxigênio dissolvido e remoção de surfactantes. GASI et al (1989) concluíram que o sistema reator UASB/ozonização é um processo viável para o tratamento de esgotos domésticos.

MARIANNO (1989) desenvolveu estudos com a finalidade de fornecer subsídios técnicos para a solução mais favorável na remoção de matéria orgânica e ferro, visando viabilizar a operação de uma estação de tratamento de água localizada em Yacyneta, no Paraguai. Os estudos foram desenvolvidos baseando-se em dois processos de remoção: aeração/cloração e ozonização.

Os ensaios foram efetuados com amostra de água bruta colhida diretamente na saída do poço. As determinações de ferro total efetuadas na água bruta acusaram valores médios de 11 mg/L.

Foram efetuados testes com a aplicação de ozônio, com tempo de 15 e 25 minutos de contato, com dosagem variando entre 0.5 e 1.0 mg O_3 /mg Fe. Foram efetuados testes com dosagens de cloro gás entre 30 e 45 mg/L variando o tempo de contato entre 12 e 35 minutos.

Em todos os ensaios, os teores de ferro total após a aeração/cloração ficaram em torno de 0.2 mg/L e após a aplicação do ozônio apresentaram residual zero.

MARIANNO (1989) concluiu que os dois sistemas pesquisados aeração/cloração e ozonização podem produzir a remoção de matéria orgânica e ferro desejadas, havendo algumas vantagens para o emprego de O_3 (não apresentou gosto e odor, residual de ferro zero).

3.4 - CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado poderia ser descrito como uma 'espuma' sólida, com uma área superficial interna extremamente alta. Devido a sua grande porosidade, ele é um dos poucos sólidos que pode possuir uma grande área superficial e volume dos poros por peso ou volume unitário, a custos relativamente baixos. (CORSEUIL, 1984)

A matéria prima para a fabricação do carvão ativado pode ser a mais variada: madeira, carvão betuminoso, lignita, o coque de petróleo, ossos de animais, a casca de coco, o caroço de pêssigo, bagaço de cana, casca de arroz, etc.

'As características do processo de ativação influenciam as propriedades adsorptivas. Há três passos: o material é inicialmente desidratado, depois é aquecido na ausência de ar para ser carbonizado, e então é ativado por oxidação para remoção de impurezas não carbonáceas. A etapa de ativação produz a estrutura porosa. Ela é obtida pelo aquecimento a 200 a 1000 °C na presença de vapor, dióxido de carbono ou ar, ou por tratamento químico úmido a baixas temperaturas, o qual expõe o material a agentes tais como ácido fosfórico concentrado, hidróxido de potássio ou cloreto de zinco. O método e a temperatura de ativação influenciam sobremaneira a distribuição de tamanhos dos poros bem como as propriedades químicas da superfície.' (ISAAC, 1993)

No processo de ativação, o tipo de capacidade de adsorção obtido é determinado pela:

- * Natureza química e concentração do gás oxidante;
- * Extensão da ativação;
- * Temperaturas usadas;
- * Quantidade e espécies de ingredientes minerais existentes no carvão.

Os poros são desenvolvidos durante a ativação, em parte pela queima das cadeias de carbono, cuja densidade depende da estrutura da matéria prima. Como exemplo, carvões feitos de casca de coco tem maior densidade e distribuição de tamanho dos poros mais fina, o que torna este carvão útil para adsorção de moléculas muito pequenas.

'A área superficial efetiva do carvão ativado granular tem um limite superior de cerca de 1500 m²/g porque qualquer acréscimo adicional durante a ativação resulta em poros menores que 1 nm, os quais são inacessíveis para a maioria dos adsorvatos.' (ISAAC, 1993)

O carvão ativado pode ser facilmente regenerado num forno a temperaturas elevadas (em torno de 950 °C), onde ocorre a oxidação da matéria orgânica adsorvida. Assim, a superfície do carvão fica novamente

disponível para adsorver. A regeneração do carvão pode também ser obtida por meios químicos ou biológicos: no primeiro caso, através de compostos ácidos ou cáustico, a exemplo de H_2SO_4 ; no segundo caso, através de exoenzimas bacterianas.

'O carvão ativado tem sido utilizado extensivamente em outros países para a remoção da maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos da água de abastecimento, esgotos e águas de processamento industrial. Alguns compostos presentes na água produzem gosto, odor e cor, mesmo a baixas concentrações ($\mu g/L$); outros compostos como herbicidas, aromáticos polinucleados e plastificantes são tóxicos, alguns mutagênicos e/ou carcinogênicos.' (CORSEUIL, 1984)

SANTOS (1992) avaliou a possibilidade de implantação de dois projetos de reúso na Baixada Santista, um de reúso industrial e um de reúso potável. Os testes feitos por SANTOS (1992) com carvão ativado granular, comprovaram sua eficiência na remoção dos precursores orgânicos dos THM, assim como dos THM formados. Além disto ele verificou grande redução da cor e turbidez da água bruta após passagem da mesma pela coluna de carvão ativado granular, não sendo necessário em todos os experimentos o tratamento com coagulante. Nestes casos, após o tratamento com carvão ativado, realizou-se apenas filtração e desinfecção.

'Diante da crescente necessidade de reúso mesmo que indireto da água em regiões densamente povoadas e industrializadas como a RMSP, sua potabilização torna-se cada vez mais difícil. Conseqüentemente, a inclusão de processos não convencionais no tratamento vai tornando-se cada vez mais necessária, principalmente no que diz respeito à remoção de poluentes perigosos. Nessa perspectiva, apesar de seu custo relativamente alto, o carvão ativado apresenta-se como uma alternativa tecnicamente viável para o controle de compostos orgânicos potencialmente tóxicos presentes na água de abastecimento.' (ISAAC, 1993)

A maior parte das substâncias orgânicas que causam sabor e odor, cor, mutagenicidade e toxicidade, são adsorvidas em carvão ativado. Tem sido usado o carvão ativado em pó ou granulado. No primeiro caso, é preparada uma

suspensão e adicionada à água bruta ou à água decantada, enquanto que, no segundo, tem-se colunas contendo o material, através do qual escoar a água filtrada.

O tratamento contínuo de água e esgoto com carvão ativado granular é feita em colunas ou leitos filtrantes que podem ser de fluxo ascendente (leito móvel), ou, descendente (leito fixo).

3.4.1 - ADSORÇÃO

'Há essencialmente três etapas consecutivas na adsorção de materiais em solução por adsorventes porosos tais como o carvão ativado granular. A primeira destas três envolve o transporte do adsorvato através de uma película até o exterior do adsorvente ('difusão no filme'). A segunda das três etapas consecutivas na adsorção por adsorventes porosos, com exceção de uma pequena quantidade de adsorção que ocorre na superfície exterior, é a difusão do adsorvato dentro dos poros do adsorvente ('difusão nos poros'). A terceira e última etapa é a adsorção do soluto nas superfícies interiores ao redor dos poros e nos espaços capilares do adsorvente.' (ISAAC, 1993)

Dentre os fatores que influenciam a adsorção podem-se citar: área superficial, pH, temperatura, adsorção de múltiplos solutos, a natureza do adsorvente e a porosidade.

Área Superficial

A adsorção é um fenômeno superficial, sendo assim, o grau de adsorção é proporcional à área superficial específica. A área superficial específica é definida como a porção total que está disponível para a adsorção. Portanto, a quantidade adsorvida por peso unitário de adsorvente sólido é tanto maior quanto mais finamente dividido e poroso é o sólido.

'A distribuição do tamanho da partícula é crítica em termos de carga hidráulica e taxas de retrolavagem. Em geral, o coeficiente de uniformidade para o carvão ativado granular não deveria exceder 2,1.' (CORSEUIL, 1984)

Natureza do Adsorvato

Ao considerar a adsorção do soluto deve-se levar em conta o fato de que a solubilidade do soluto influi em grande parte no controle do equilíbrio de adsorção. A adsorção aumenta ao diminuir a solubilidade do soluto no solvente.

pH da solução

O pH influi na adsorção já que governa o grau de ionização dos compostos ácidos e básicos, o qual é o fator determinante para a adsorção. Em geral, a adsorção dos contaminantes orgânicos típicos da água aumenta ao diminuir o pH. Em muitos casos isto pode obedecer a neutralização das cargas negativas na superfície do carvão devido ao aumento da concentração dos íons hidrogênio, e assim reduzir o impedimento à difusão e tornar disponível maior superfície ativa do carvão. Este efeito pode variar segundo o tipo de carvão, porque as cargas na superfície do carvão dependem da composição da matéria-prima e da técnica de ativação.

Temperatura

'As reações de adsorção são normalmente exotérmicas, portanto, o grau de adsorção pode aumentar ou diminuir com a temperatura. As mudanças na entalpia para adsorção são usualmente da ordem daquelas das reações de condensação ou de cristalização. Assim, pequenas variações na temperatura tendem a não alterar significativamente o processo de adsorção.' (ISAAC, 1993)

Adsorção de Múltiplos Solutos

Na aplicação da adsorção para a purificação da água e esgoto o material que deve adsorver será correntemente uma mistura de vários compostos, em vez de um composto simples. Pode-se dizer que tem lugar uma inibição da capacidade de adsorção se: a adsorção se reduz a uma simples ou poucas capas moleculares; as afinidades de adsorção do soluto não diferem em várias ordens de magnitude; e não existe uma interação específica entre os solutos que dê lugar a um aumento de adsorção.

'Dados obtidos para taxa de adsorção e capacidade de adsorção em carvão para soluções mistas indicam que cada soluto compete de algum modo com a adsorção do outro. O grau de inibição mútua de adsorvatos que competem entre si está relacionado aos tamanhos relativos das moléculas a serem adsorvidas, às afinidades adsorptivas relativas, e às concentrações relativas dos solutos.' (ISAAC, 1993)

Porosidade

Os poros são desenvolvidos durante a ativação, em parte pela queima das cadeias de carbono, cuja densidade depende da estrutura da matéria prima. Como exemplo, carvões feitos de casca de coco tem maior densidade e distribuição de tamanhos dos poros mais fina, o que faz este carvão útil para adsorção de moléculas muito pequenas.

3.4.2 - ISOTERMAS

A isoterma de adsorção mede a variação da adsorção com a concentração de adsorvato na solução à temperatura constante. Comumente, a quantidade de material adsorvido por peso unitário de adsorvente aumenta com o aumento da concentração, mas não em proporção direta.

A adsorção positiva em um sistema sólido-líquido provém da separação do soluto e sua concentração na superfície de um sólido, até que se estabeleça o equilíbrio dinâmico na superfície entre a concentração do soluto, que permanece em solução, e a concentração superficial do soluto. Em equilíbrio, existe a distribuição definida de soluto entre as fases líquida e sólida. A relação de distribuição é medida da posição de equilíbrio no processo de adsorção e pode ser função da concentração do soluto, concentração e natureza dos solutos competitivos, natureza da solução, etc.

'A isoterma de adsorção é função da variação da adsorção com a concentração do adsorbato na massa principal da solução à temperatura constante. Geralmente, a quantidade de material adsorvido por peso unitário de

adsorvente aumenta ao aumentar a concentração, mas não segundo uma proporção direta.' (CORSEUIL, 1984)

De um teste de isoterma é possível: (1) - determinar se a remoção requerida de um adsorbato pode ser realizada, (2) - obter a capacidade de saturação do carvão granular para aquela aplicação. Desta capacidade, pode-se estimar a mínima taxa de dosagem de carvão granular necessária para atingir o nível de tratamento que se deseja obter. O teste de isoterma é um método conveniente para comparar tipos de carvão, para escolher qual apresenta mais capacidade de adsorção para o efluente estudado. (CORSEUIL, 1984)

'A isoterma de Freundlich é usualmente empregada para descrever os fenômenos envolvendo aplicações de águas residuárias industriais.'

A expressão matemática para a isoterma de Freundlich é a seguinte:

$$\frac{X}{M} = KC^n \quad (19)$$

$\frac{X}{M}$: peso do adsorbato por unidade de peso do adsorvente no equilíbrio (mg/g)

C : constante do soluto no equilíbrio (mg/L)

K : constante característica relacionada com a capacidade de adsorção (mg/g)

1/n : constante característica relacionada com a intensidade ou taxa de adsorção (1/g)

Na forma logarítmica a equação é:

$$\log X/M = \log K + 1/n \log C \quad (20)$$

Esta é a equação de uma reta com inclinação 1/n e o ponto de interseção K para C = 1,0. Portanto, se X/M e C são plotados em um papel log-log, uma linha reta normalmente é obtida. Existem ocasiões em que isso não é verdadeiro.

Geralmente K e n decrescem com o aumento da complexidade do efluente a ser tratado. Elevados valores de K e n indicam elevada adsorção em toda variação da concentração estudada. Pequenos valores indicam pouca adsorção em concentrações diluídas.

No caso de efluente complexo, uma parte dos orgânicos presentes pode não ser adsorvida fornecendo residual independente da dosagem de carvão.

A capacidade máxima do adsorvente $((X/M)C_0)$ se obtém tomando-se uma perpendicular do ponto $\log C_0$, onde C_0 é a concentração do soluto, e extrapolando-se a isoterma até o valor correspondente da intersecção com esta perpendicular.

3.5 - MEIO SUPORTE

'A compreensão do conceito do tempo de retenção celular dos microrganismos conduziu ao desenvolvimento de reatores biológicos (anaeróbios, aeróbios e anóxicos) capazes de imobilizar os microrganismos participantes da degradação de substâncias orgânicas e inorgânicas, sem envolver diretamente o tempo de detenção hidráulico.' (SPEECE, 1996)

'Uma das características essenciais dos reatores de filme fixo são as altas concentrações de biomassa no seu interior, bem como, o aumento substancial da área disponível para o crescimento microbiano.' (COLLINS et al, 1998 apud MENDONÇA, 1999)

O aumento da área superficial do material suporte nos reatores de filme fixo é obtido pela utilização de materiais, tais como: areia, carvão, carvão ativado granular, carvão antracitoso, espuma de poliuretano, terra diatomácea, perolas de vidro, cerâmica, zeolita, polímeros, entre outros.

De acordo com SPEECE (1996), o material suporte deve possuir as seguintes propriedades: alta razão entre área e volume; superfície essencialmente rugosa e porosa, de maneira a permitir a aderência das bactérias; biologicamente inerte; boa resistência mecânica; distribuição uniforme e baixo custo por unidade de volume.

Segundo BERGAMASCO (1996), os materiais tradicionalmente usados como partículas fluidizantes são: carvão ativado, areia e vidro. O carvão ativado é vantajoso para suporte microbiano, pois suas propriedades adsorventes

enriquecem a concentração de substrato na interface sólido-líquido e ajudam a remover a poluição orgânica.

Dentre as características da superfície do sólido que serve de material suporte podem ser citadas: carga da superfície, a hidrofobicidade e a rugosidade da superfície do material suporte.

A superfície do microrganismo em condições de pH usuais é carregada negativamente, e esta também se apresenta em muitos materiais considerados como suportes potenciais, sendo a maior parte polímeros orgânicos. Uma modificação, seja da superfície do suporte ou da superfície do microrganismo, é necessária para diminuir a repulsão elétrica e assim criar uma atração entre a bactéria e o suporte. (BERGAMASCO, 1996)

A hidrofobicidade é uma afinidade habitualmente considerada como uma força de curta distância entre a superfície do suporte e a bactéria, sendo necessário levar em conta as seguintes interações: dipolo-dipolo, dipolo induzido, íon-dipolo e pontes de hidrogênio.

Segundo BERGAMASCO (1996), a rugosidade da superfície influencia na morfologia e no desenvolvimento do biofilme, entretanto é difícil afirmar qual é a rugosidade ótima para se obter uma melhor acumulação de biomassa.

TAVARES (1992) ressalta a importância do estudo da superfície do material suporte. Estudando a velocidade de colonização de diferentes suportes granulares, por *Nitrobacter sp*, verificou que materiais como pérolas de vidro e areia apresentaram resultados muito inferiores aos materiais rugosos e porosos tipo biolite L e carvão ativado.

3.6 - BIOFILME

Segundo COSTERTON et al (1995) apud RIBEIRO (2001), biofilmes são populações microbianas presas a uma matriz de polissacarídeos, onde os microrganismos podem se aderir entre si e/ou a superfícies. Com esta definição, tanto consórcios microbianos na forma de grânulos encontrados em reatores anaeróbios (UASB, compartimentado), flocos ou agregados presentes nos

sistemas de lodos ativados e biomassa aderida a suportes podem ser considerados como sendo biofilme.

CAMPOS (1989) comenta que talvez a maior contribuição à evolução da aplicação dos processos biológicos para tratamento de águas residuárias seja devida ao aprendizado crescente de técnicas de imobilização e de retenção de bactérias, quer na forma de grânulos, flocos agregados ou de biomassa aderida a suportes inertes.

Via de regra, um biofilme pode ser definido como uma coleção de microrganismos e seus produtos extracelulares ligados a uma superfície sólida ou biológica. Essa acumulação de microrganismos é resultado de um grande número de fenômenos físicos e biológicos e pode ser subdividido em três etapas:

- I - adsorção de microrganismos, etapa reversível na qual a natureza do suporte, a superfície dos microrganismos, e o meio ambiente tem grande importância.
- II - fixação irreversível, durante a qual intervêm os polímeros extracelulares, que exercem um papel fundamental na ligação entre as superfícies.
- III - colonização da superfície do sólido ligada ao crescimento e a multiplicação dos microrganismos aderidos, acompanhada do desprendimento dos constituintes do biofilme (BERGAMASCO 1996).

Segundo VAN LOOSDRECHT et al (1990), a colonização de uma interface sólido-líquido ocorre na seguinte seqüência: transporte (por difusão molecular, convecção e transporte ativo), aderência inicial, fixação e colonização.

No transporte por difusão molecular, os microrganismos, quando em suspensão, possuem movimento browniano devido aos choques entre eles, que os possibilitam ultrapassar a camada difusa (camada limite ou filme estagnado) junto à superfície. O transporte difusivo é pequeno se comparado ao convectivo ou ao devido à mobilidade dos microrganismos.

O transporte convectivo das bactérias se dá em virtude do fluxo líquido, e pode ser mais rápido em várias ordens de grandeza em relação ao transporte difusivo, porém podem existir situações nas quais a parte final da trajetória até a superfície (passagem pela camada difusa) seja controlada pela difusão. No transporte ativo, as bactérias móveis vizinhas à superfície podem encontrá-la ao acaso ou serem submetidas à ação atrativa de qualquer gradiente de concentração que possa existir na região interfacial.

Após a fase de transporte, tem-se a fase de aderência inicial, que pode ser reversível ou irreversível. No caso da aderência reversível, os microorganismos exibem movimento browniano contínuo, podendo ser prontamente removidos da superfície pelo próprio movimento bacteriano ou por forças suaves. Na aderência irreversível, ao contrário da reversível, as bactérias não exibem movimento browniano, e não podem ser removidas, a menos que atuem forças de cisalhamento intensas na superfície sólida.

Logo após a aderência inicial vem a etapa de fixação à superfície, na qual as bactérias, após estarem devidamente depositadas na superfície sólida, utilizam polímeros extracelulares para se protegerem das forças de cisalhamento, bem como realizar a captura da matéria orgânica presente na fase líquida.

A última fase da aderência bacteriana é a colonização da superfície, na qual as bactérias começam a desenvolver-se, e intensificam o seu metabolismo para a partir daí, formarem microcolônias ou biofilmes.

No biofilme aeróbio pode-se encontrar a presença dos seguintes microorganismos:

- BACTÉRIAS

As bactérias são organismos procarióticos unicelulares muito pequenos, que geralmente se reproduzem por fissão binária. As formas mais comuns desses microorganismos são bacilos, cocos e espirilos. (TORTORA et al., 1998)

Segundo BRAILE & CAVALCANTI (1993), as bactérias são os microorganismos mais importantes do sistema de tratamento aeróbio, pois são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica presente no esgoto e pela

formação do floco. No tanque de aeração, as bactérias aeróbias e facultativas oxidam a matéria orgânica a compostos de baixa energia, como nitratos, sulfatos e gás-carbônico e sintetizam o material orgânico remanescente em novas células.

Segundo TOMEI et al (1999), a ocorrência de *Thiothrix sp* em sistemas de lodos ativados pode estar relacionada com a presença de ácidos orgânicos de cadeia curta e de sulfetos. *Thiothrix sp* tem a capacidade de crescer autotróficamente, heterotróficamente ou mixotróficamente, sugerindo que essa bactéria tem vantagem importante na competição bacteriana.

As bactérias mais conhecidas envolvidas na nitratação são as *Nitrosomonas*, porém ABREU (1994), apresenta outros gêneros como as *Nitrosocystis*, *Nitrosospira*, *Nitrosogloea*, *Nitrosovibrio*, *Nitrosococcus* e *Nitrosolobus*.

- FUNGOS

Os fungos são organismos eucariontes unicelulares ou multicelulares, não fotossintéticos e heterótrofos, sendo a sua maioria aeróbios restritos. A reprodução pode ser sexuada ou assexuada, sendo realizada normalmente pela formação de esporos ou de conídeo. Muitas espécies podem crescer em ambientes extremos de baixo pH ou elevada temperatura. (BRANCO, 1986)

Os fungos não são muito comuns em tratamento aeróbio, podendo predominar quando há acentuada queda do pH e deficiência de nitrogênio. (CETESB, 1989)

- PROTOZOÁRIOS

Os protozoários são móveis, geralmente unicelulares e aeróbios heterótrofos, embora poucos sejam anaeróbios. Geralmente são maiores que as bactérias e atuam como polidores dos efluentes dos processos biológicos de tratamento de águas residuárias, pois consomem bactérias e matéria orgânica particulada. (METCALF & EDDY, 1991)

A predominância de ciliados pedunculados (fixos) e ciliados livres indica boas condições de depuração do sistema e operação estável (CETESB, 1986).

Os flagelados são caracterizados por apresentar um ou mais flagelos, sua predominância indica quantidade elevada de matéria orgânica solúvel. (JENKINS et al., 1993)

As amebas são organismos unicelulares que possuem membrana celular flexível, permitindo formas variadas da célula. Esses protozoários absorvem partículas nutritivas como bactérias e outros protozoários. (EIKELBOOM, 2000)

- METAZOÁRIOS

Em contraste com as bactérias e os protozoários, os metazoários (rotíferos, nematóides e anelídeos) são organismos pluricelulares. O tipo de sua reprodução depende das condições do ambiente em que estão presentes, podendo ser sexuada, assexuada ou alternado. (WEF, 1995)

Os metazoários mais freqüentes no processo de lodos ativados são os rotíferos, que são organismos aeróbios, heterótrofos e multicelulares. São muito eficientes no consumo de bactérias dispersas ou aderidas a flocos e de pequenas partículas de matéria orgânica. Sua presença no efluente final indica processo aeróbio de purificação biológica muito eficiente. (METCALF & EDDY, 1991)

Os nematóides são vermes alongados aeróbios, heterótrofos, multicelulares, não apresentam segmentação ao longo do corpo e geralmente possuem reprodução sexuada. (BRANCO, 1986)

Segundo EIKELBOOM (2000), ainda não se sabe se os nematóides podem ser utilizados como indicadores das condições do processo e são regularmente encontrados em sistema de lodos ativados com baixa carga orgânica.

3.7 - BIOFILTRO AERADO SUBMERSO

O biofiltro aerado submerso (BFs) é constituído por um tanque preenchido com um meio suporte poroso, através do qual esgoto e ar fluem permanentemente. Na quase totalidade dos processos existentes, o meio poroso é mantido sob total imersão pelo fluxo hidráulico, caracterizando-os

como reatores trifásicos compostos por: fase sólida, líquida e gasosa. (CHERNICHARO, 2001)

Os biofiltros aerados submersos realizam no mesmo reator, a remoção de compostos orgânicos solúveis e de partículas presentes no esgoto. Além de servir de meio suporte para os microrganismos, o material granular constitui-se num eficaz meio filtrante.

No Brasil, associados em série a reatores do tipo UASB, os BFs vêm recentemente sendo utilizados como solução para o tratamento de esgotos em pequenos e médios municípios. Com inúmeras simplificações com relação aos processos similares da Europa, novos biofiltros surgidos no Brasil geram estações de tratamento de esgoto compactas, com baixo custo de implantação, operação e manutenção, que não demandam mão-de-obra qualificada e apresentam baixo consumo de energia elétrica e de produção de lodo. (BOF et al., 2001)

SOARES (2003) operou dois biofiltros aerados submersos como pós-tratamento de reator compartimentado, as características do reator compartimentado estão na tabela 15. O primeiro BFs apresentava volume líquido de 9,45 L, operou com tempo de detenção hidráulico teórico de 3 horas, com taxa de aplicação superficial de $9,63 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e carga orgânica volumétrica de $1,29 \text{ kg DBO}/\text{m}^3.\text{dia}$. O segundo BFs apresentava volume líquido de 204 L, operou com tempo de detenção hidráulico teórico de 6 horas, com taxa de aplicação superficial de $7,2 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e carga orgânica volumétrica de $0,66 \text{ kg DBO}/\text{m}^3.\text{dia}$. A aeração nos dois BFs foi realizada por uma câmara de saturação, onde o afluente era saturado antes de ser bombeado para os BFs. Os dois BFs foram inoculados com lodo proveniente do sistema de tratamento da indústria Faber-Castell (São Carlos) e como meio suporte foi utilizado espuma de poliuretano.

O primeiro BFs apresentou eficiências médias de remoção de 78% de DQO com concentração média de 49 mg/L no efluente final, 81% de DBO e 84% de SST e uma taxa média 20% de conversão de N-amoniaco. O segundo BFs apresentou eficiências médias de remoção de 49% de DQO com

concentração média de 98 mg/L no efluente final, 64% de DBO e 51% de SST e uma taxa muito pequena de conversão de N-amoniacal.

SITÔNIO (2001) verificou o potencial de aplicação do biofiltro aerado submerso para o pós-tratamento do efluente de um reator anaeróbio compartimentado, as características do reator compartimentado podem ser observadas na tabela 15. O BFs foi construído em coluna de acrílico transparente com 1,30 m de altura e 100 mm de diâmetro e com volume útil de 7,2 L, sendo operado com TDH de 5 horas. Como meio suporte de imobilização celular, utilizou-se matrizes cúbicas de espuma de poliuretano. O sentido do escoamento ar e líquido era ascendente. Essa pesquisa foi dividida em duas fases de acordo com a carga orgânica aplicada (fase I – 0,99 a 1,87 kg DQO/m³.dia; fase II – 0,26 a 0,88 kg DQO/m³.dia). Durante a primeira fase de operação, o BFs atingiu eficiências médias de remoção de DQO e DBO₅ de 82 e 86% respectivamente, e conversão de N-amoniacal de 81%, com concentração média efluente de 7,5 mg N/L. Na fase final de operação, o efluente produzido pelo BFs apresentava concentrações médias de 30 mg/L de DQO e 21 mg/L de DBO.

HIRAKAWA et al. (2001) estudaram o emprego do BFs no pós-tratamento de esgoto sanitário tratado em reator UASB de 604 L. O BFs possuía altura útil de 3,4 m e diâmetro de 150 mm. O material empregado no leito foi argila expandida com diâmetro efetivo de 6,5 mm. O volume aparente do leito era de 31,7 L. O BFs foi alimentado com vazões de 15 L/h a 46 L/h, correspondentes a taxa de aplicação hidráulica de 0,85 a 2,6 m³/m².h. O BFs apresentou eficiências médias de DBO₅ e de DQO de 91% e 63% respectivamente, a concentração efluente de DQO variou de 4 a 98 mg/L, com valor médio de 39 mg/L. O BFs converteu o N-amoniacal a nitrato e suas concentrações efluentes ficaram inferiores a 5 mg/L.

SILVA et al. (2002) verificaram o desempenho da estação compacta de Canivete-Linhares (ES), composta por UASB + BFs e com capacidade para 5000 habitantes. O BFs possui as seguintes características: área superficial de 8,4 m², altura útil de 2 m, volume de 16,8 m³ e potência instalada de 1,5 Kw. Como meio suporte foi utilizado britas comerciais três, dois, um e zero que

foram utilizadas em diferentes alturas. O sistema de aeração era composto por um sistema tipo Venturi, no qual uma bomba succiona o efluente aeróbio, capta ar nas imediações dos orifícios e injeta água e ar dissolvido na base dos biofiltros. O ar era captado nas imediações dos principais pontos de emissão de compostos odorantes (caixa de areia, elevatória, leito de secagem) e re-introduzidos no biofiltro, constituindo num processo de biodesodorização.

Os autores obtiveram eficiências de 94% de remoção de SS, 92% de remoção de DBO_5 e 88% de remoção de DQO. O efluente final apresentou concentrações médias de 15 mg/L de SS, 16 mg/L de DBO_5 e 66 mg/L de DQO.

3.7.1 - POTENCIALIDADES DO USO COMBINADO : OZÔNIO – CARVÃO ATIVADO

'A principal vantagem de utilizar-se o sistema combinado carvão ativado precedido por ozonização é de aumentar a biodegradabilidade das substâncias orgânicas refratárias, transformando o filtro de carvão numa espécie de filtro biológico com abundante flora microbiana que usa a nova fonte de alimentos, limpando assim as porosidades do carvão do material adsorvido e diminuindo muito a necessidade de regeneração.' (FREITAS, 1981)

'A filtração em carvão ativado granular (CAG), instalada no final de uma linha convencional de tratamento, se mostrou eficaz no tratamento de compostos orgânicos presentes na água. Esta nova tecnologia de filtração é eficiente quando são utilizadas as propriedades de adsorção do CAG. Entretanto, sua capacidade de adsorção é rapidamente superada, impondo, com isso, uma futura regeneração ou substituição do mesmo. Em tais casos é interessante ressaltar que uma regeneração periódica conduz a elevados custos de operação, da ordem de 70% do custo de substituição por um novo CAG.' (PREVOST et al., 1990, apud ABREU et al. 1994)

'Por outro lado, é possível prolongar em vários anos a utilização do CAG. Esta solução implica na utilização do CAG como suporte bacteriano. Resultados experimentais demonstraram que após um período de colonização de 2 a 3

meses, a função de adsorção dos filtros é substituída por uma função biológica. O carvão ativado se transforma então em um suporte de intensa atividade biológica graças à biomassa que se desenvolve e que elimina uma parte do carbono orgânico dissolvido biodegradável (CODB), carbono facilmente degradável, colocado em evidência no fenômeno de recrescimento bacteriano nas redes de distribuição de água.' (BOUILLLOT et al., 1992 apud ABREU et al., 1994)

Segundo LEEUWEN (1995), se um meio adequado ao crescimento microbiano for colocado após a ozonização, eleva-se a remoção de material orgânico pela biodegradação. Isto pode ocorrer num filtro de areia ou num filtro de carvão ativado granular.

'Vários estudos em laboratório demonstraram o efeito benéfico do suporte de CAG sobre a atividade bacteriana. Do fato por sua estrutura porosa e por sua natureza química, o CAG favorece a fixação e o desenvolvimento de bactérias. Permite uma estocagem de substrato que será, em seguida, degradado pelos microrganismos.' (ABREU et al., 1994)

'A partir de observações de um material proveniente de um filtro de CAG, (BOURBIGOT et al., (1981) apud ABREU, L. M. et al. (1994) mostraram que a flora bacteriana é essencialmente representada por bactérias heterotróficas aeróbicas gram negativas (gênero *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*...) ou anaeróbicas facultativas (gênero *Aeromonas*). Existe, às vezes, algumas bactérias esporuladas (Bacilos) gram positivos (*Micrococos*) de bastonetes gram positivos (*Arthrobacter* e *Corynebacterium*) e bactérias filamentosas, mas jamais bactérias anaeróbicas estritas.' (ABREU et al., 1994)

Os estudos desenvolvidos por GAID (1981) apud (ABREU et al., 1994), relativos aos fenômenos de fixação de bactérias, mostraram que a fixação se faz a partir do glicogênio secretado pelas bactérias. Observações em microscópio a transmissão, de grãos de CAG colonizados, colocaram em evidência a presença de fibras polisacarídeas (glicogênio).

'Embora a ozonização resulte na redução da adsorbabilidade de substâncias orgânicas no efluente do esgoto, a remoção total do material orgânico pela ação combinada da ozonização e remoção no carvão ativado

granular biologicamente ativo não é afetada. Em verdade a remoção de material orgânico por este processo combinado, assegura um significativo prolongamento da vida do carvão ativado granular, pelo menos de quatro vezes.' (LEEUWEN, 1995).

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

'A fase de ozonização, situada anteriormente à filtração em CAG, permite um aumento no teor de carbono orgânico dissolvido biodegradável (CODB). Análises mostraram um aumento médio de aproximadamente 42% no teor de CODB.' (SERVAIS et al., 1992), (BABLON et al., 1991) apud (ABREU et al., 1994)

Segundo LEEUWEN (1995), com as informações anteriormente, pode-se usar como processo de recuperação o exemplificado na figura 1.

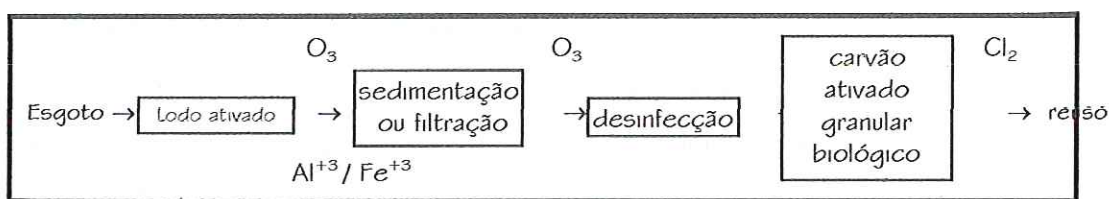


Figura 1 - Processo de recuperação integrado - biológico e físico-químico.

Fonte: LEEUWEN (1995)

Segundo a EPA (1976) apud FREITAS (1981), estudos pilotos europeus em estações de tratamento de água, foi demonstrado, por grande número de pesquisadores, as seguintes vantagens do carvão ativado biológico:

- aumentar o tempo de operação do carvão ativado, antes de ser necessário regenerá-lo (mais de 3 anos);

- aumentar a capacidade do carvão ativado na remoção de substâncias orgânicas dissolvidas;
- converter a amônia em nitrato, nas colunas de carvão ativado;
- diminuir o uso de ozônio para remover uma determinada quantidade de substâncias orgânicas, comparando com a quantidade somente de ozônio;
- o efluente das colunas de BAC (Carvão Ativado Biológico), em estações de tratamento de água potável, podem ser cloradas com baixas dosagens (0,1 a 0,5 mg/L) de cloro ou dióxido de cloro, resultando água potável de boa qualidade bacteriológica (zero de coliformes fecais) e residual desinfetante na rede de distribuição.

É importante ressaltar que substâncias orgânicas cloradas, também chamadas de halogenados, em grande parte são carcinogênicas, se, por um lado, são resistentes ao ozônio, por outro lado, tornam-se mais facilmente adsorvidas pelo carvão ativado granular.' (FREITAS, 1981)

Segundo NEBEL (1981), a remoção de precursores de trihalometanos (THM) pode ser realizada por três diferentes técnicas de oxidação: (1) a adição de baixas dosagens de ozônio na água afluenta ao tratamento, auxiliando a coagulação e subseqüentemente, a remoção de precursores; (2) a aplicação do ozônio em uma das últimas unidades do processo de tratamento, ocorrendo, desta maneira, oxidação dos precursores remanescentes da formação de THM, devendo-se ter cautela quando altas concentrações de compostos orgânicos permanecerem na água, pois a oxidação parcial destes pode alterar suas estruturas, de tal forma que levam à produção de mais THM após posterior cloração; (3) a combinação de carvão ativado granular com o ozônio para produzir carvão biologicamente ativado.

LEEUWEN (1995) propõe um processo simples de tratamento para reúso, sendo que as unidades individuais já foram testadas e os resultados foram satisfatórios. O processo consiste em tratar o efluente de lodo ativado com pré-ozonização, coagulação, floculação, filtração em leito profundo, ozonização, carvão ativado granular biológico, cloração e estabilização.

ABREU et al., (1994), durante aproximadamente dois anos, realizaram estudo sistemático de três filtros de CAG em escala industrial, alimentados com

água floculada, decantada, filtrada em filtros de areia e ozonizada, provenientes da ETA de Méry-sur-Oise as margens do rio Oise, a oeste de Paris, com uma capacidade de produção de 3,13 m³/s.

Os filtros apresentavam camadas de material granular de 1, 2 e 3 metros, velocidades de filtração de 6, 9 e 18 m/h respectivamente e iguais tempos de detenção hidráulico, tendo concluído que:

- A eficiência dos filtros de CAG, calculada em percentagem de eliminação de carbono orgânico dissolvido biodegradável (CODB) aumenta com o tempo de detenção hidráulico (qualquer que seja a velocidade de filtração utilizada) e diminui com a temperatura.
- O período de funcionamento do filtro em fase adsorção é muito curto e corresponde a aproximadamente um mês
- A colonização do suporte (CAG) pela biomassa atinge o equilíbrio após período de aproximadamente 3 meses
- O aumento da concentração em CODB no afluente confere rendimento superior no que concerne à eliminação do CODB
- A redução do teor de carbono orgânico dissolvido COD, em ótimas condições operacionais é de 60%, podendo ser plenamente associado a uma degradação biológica da matéria orgânica.

3.8 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia de superfície de resposta (ou RSM, de Response Surface Methodology) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por G. E. P. Box na década de 1950.

A metodologia de superfície de resposta é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao

longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.' (BARROS NETO, 1995)

3.8.1 – MODELO QUADRÁTICO

'Na ausência de conhecimento a respeito da forma verdadeira da superfície de resposta, pode-se ajustar os dados por um modelo de 2^o ordem dado por:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (21)$$

X_1, X_2, \dots, X_k – são variáveis de entrada que influenciam a resposta Y

β_i ($i = 0, \dots, k$), β_{ij} ($i = 1, \dots, k$; $j = 1, \dots, k$) são parâmetros desconhecidos

ε – é o erro aleatório' (CORNELL, 1987)

Num planejamento fatorial de 2 fatores em 3 níveis, tem-se a equação (21) da seguinte forma:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (22)$$

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{12}$ – são parâmetros estimados pelo modelo

x_1 e x_2 – representam as variáveis codificadas.

A equação (2) pode ser colocada da seguinte forma:

$$\hat{y} = X b \quad (23)$$

\hat{y} e b são as matrizes contendo respectivamente os valores previstos pelo modelo e as estimativas dos parâmetros.

$$\hat{y} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \hat{y}_3 \\ \hat{y}_4 \\ \hat{y}_5 \\ \hat{y}_6 \\ \hat{y}_7 \\ \hat{y}_8 \\ \hat{y}_9 \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{11} \\ b_{22} \\ b_{12} \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Os valores $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$, podem ser calculados resolvendo-se uma única equação matricial:

$$X^t X b = X^t y \quad (24)$$

y – é a matriz dos valores observados

Essa equação pode ser resolvida multiplicando-se os dois lados da equação pela inversa de $X^t X$. Isso isolará o vetor b , cujos elementos são as estimativas que são procuradas.

$$\begin{aligned} (X^t X)^{-1} (X^t X) b &= (X^t X)^{-1} X^t y \\ I b &= (X^t X)^{-1} X^t y \\ b &= (X^t X)^{-1} X^t y \end{aligned} \quad (25)$$

Com os parâmetros estimados de b calculam-se os valores de \hat{y} estimados pelo modelo.

Essa equação dá a solução geral para o ajuste de um modelo por mínimos quadrados, não importando quantas sejam as observações ou quantos

parâmetros sejam necessários para caracterizar o modelo, desde que as matrizes X e y sejam ampliadas de forma adequada. Para que a solução exista, é necessário que a matriz $(X^tX)^{-1}$ possa ser calculada, isto é, é preciso que a matriz X^tX não seja singular. Além disso, a equação só se aplica se os modelos forem lineares nos parâmetros, ou seja, se eles não apresentarem termos contendo produtos como b_0^2 ou b_0b_1 .

3.8.2 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA

O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim.

O procedimento usual de avaliação do desempenho de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação à média global.

O desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações, $(y_i - \bar{y})$, pode ser decomposto em duas parcelas:

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (26)$$

A primeira parcela $(\hat{y}_i - \bar{y})$, representa o afastamento da previsão do modelo, \hat{y}_i , em relação a média global. A segunda parcela é a diferença entre o valor observado e o valor previsto.

Esta comparação de desvios pode ser colocada em termos quantitativos. Para isso a primeira coisa a fazer é elevar a equação (26) ao quadrado e em seguida fazer o somatório sobre todos os pontos:

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum [(\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i)]^2 \quad (27)$$

Como o somatório dos produtos $(\hat{y}_i - \bar{y}) \times (y_i - \hat{y}_i)$ é igual a zero a equação fica:

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (28)$$

Estas somas de quadrados de desvios costumam ser chamadas de somas quadráticas (SQ). Com esta terminologia a equação (28) pode ser lida como:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (29)$$

Uma parte da variação total das observações y_i em torno da média é descrita pela equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo.

Cada soma quadrática tem associado a si um certo número de graus de liberdade (v), que indica quantos valores independentes envolvendo n observações y_1, y_2, \dots, y_n são necessários para determiná-los.

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual é a diferença entre o número de observações (n) e o número de parâmetros estimados (p), isto é, $v_r = (n-p)$. O número de graus de liberdade da soma quadrática devido a regressão é o número de parâmetros menos um, $v_R = (p-1)$.

Dividindo as somas quadráticas pelos seus respectivos graus de liberdade obtêm-se as médias quadráticas (MQ_R e MQ_r).

3.8.3 - FALTA DE AJUSTE E ERRO PURO

Quando se tratar de um caso em que existem observações repetidas, replicas, trélicas, etc, pode-se usá-las para obter uma estimativa do erro aleatório. Com essa estimativa pode-se julgar, de uma maneira quantitativa, se o modelo representa satisfatoriamente as observações, ou se é necessário acrescentar-lhe mais termos.

Para cada valor de X tem-se agora dois valores de y diferentes. Qualquer que seja o modelo escolhido, ele não poderá passar ao mesmo tempo pelos dois valores de y . Fatalmente haverá resíduos que poderão ser atribuídos, pelo menos em parte, aos erros aleatórios. Nesse caso o resíduo total deixado pelo

modelo poderá ser decomposto em duas partes: uma inescapável, devido aos erros, e uma outra devido a falta de ajuste do modelo. A parcela causada pela falta de ajuste pode ser reduzida aperfeiçoando-se o modelo, a outra não.' (NETO, 1995)

Para cada valor de X_i são determinados n_i respostas obtidas em repetições idênticas. Será usado um segundo índice, j , para identificar a repetição, de modo que as respostas passarão a ser representadas genericamente por y_{ij} .

Em cada nível i tem-se n_i resíduos deixados pelo modelo, um para cada resposta repetida. Somando os quadrados de todos eles, em todas as repetições e em todos níveis, obtêm-se a soma quadrática residual. Pode-se escrever então, admitindo que haja m níveis diferentes da variável X as expressões seguintes:

$$\text{Soma quadrática dos resíduos no nível } i : \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 ; \quad (30)$$

$$\text{Soma quadrática residual : } SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \quad (31)$$

Cada resíduo individual pode ser decomposto algebricamente na diferença de dois termos:

$$(y_{ij} - \hat{y}_i) = (y_{ij} - \bar{y}_i) + (\hat{y}_i - \bar{y}_i) \quad (32)$$

\bar{y}_i - é a média das respostas observadas no nível i

Elevando ao quadrado essa equação e somando para todas as observações tem-se do lado esquerdo a soma quadrática residual, SQ_r . Do lado direito estão as somas quadráticas das duas parcelas, pois o somatório dos termos cruzados se anula, a exemplo do que aconteceu na decomposição da soma quadrática total. Então:

$$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 + \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (33)$$

Como não depende das estimativas \hat{y}_i , o primeiro somatório do lado direito nada tem a ver com o modelo, refletindo apenas a dispersão das respostas repetidas ao redor de suas médias em cada nível. Esse termo, que fornece uma medida do erro aleatório que afeta as respostas, é chamado de soma quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}). O segundo somatório, ao contrário, depende do modelo, e será tanto maior quanto mais as estimativas para um dado nível, \hat{y}_i , se afastarem do valor médio das respostas determinadas nesse nível, \bar{y}_i . Esse termo fornece uma medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas, sendo chamado por isso de soma quadrática devido à falta de ajuste (SQ_{faj}). Com essa terminologia a equação (33) pode ser lida como:

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (34)$$

Quando divididas pelos seus respectivos números de grau de liberdade as somas quadráticas convertem-se em médias quadráticas. Comparando os valores das médias quadráticas pode-se avaliar a falta de ajuste do modelo.

O número de graus de liberdade da soma quadrática devido ao erro puro:

$v_{ep} = \sum (n_i - 1) = (n - m)$, onde n é o número total de observações e m é o número de níveis da variável independente.

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual é a diferença entre o número total de valores observados e o número de parâmetros do modelo, $v_r = (n - p)$. Subtraindo-se os graus de liberdade correspondente a SQ_{ep} tem-se o número de graus de liberdade relativo à falta de ajuste:

$$v_{faj} = (n - p) - (n - m) = (m - p) \quad (35)$$

Na tabela 13 podem-se observar as equações das somas quadráticas, ao número de graus de liberdade e as médias quadráticas relativas à regressão e aos resíduos.

Tabela 13 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear nos parâmetros pelo método dos mínimos quadrados.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{ni} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = SQ_R/(p - 1)$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = SQ_r/(n - p)$
F. ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{ni} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = SQ_{faj}/(m - p)$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = SQ_{ep}/(n - m)$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	

% de variação explicada : SQ_R / SQ_T

% máxima de variação explicável : $(SQ_T - SQ_{ep}) / SQ_T$

A média quadrática devido ao erro puro (MQ_{ep}), que não depende do modelo, é uma estimativa da variância σ^2 postulada para as observações, esteja o modelo bem ajustado ou não. Já a medida quadrática devido à falta de ajuste (MQ_{faj}), também estima σ^2 se o modelo for adequado, isto é, se não houver falta de ajuste. Se isso não ocorrer o valor MQ_{faj} estimará σ^2 mais a contribuição da falta de ajuste. Um teste de F da razão MQ_{faj} / MQ_{ep} servirá portanto para avaliar se o modelo está ou não bem ajustado às observações. Valores altos de MQ_{faj} / MQ_{ep} significarão falta de ajuste.

3.8.4 - INTERVALOS DE CONFIANÇA

Analisando o modelo $y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i$, admite-se que cada observação y_i é constituída de uma parte sistemática, $\beta_0 + \beta_1 X_i$, e uma parte aleatória, ε_i .

Suponha que o modelo seja correto, isto é, que a sua parte sistemática represente fielmente a relação existente entre as variáveis y e X . Nesse caso, ao se determinar um grande número de respostas repetidas correspondentes ao mesmo valor X_i , deve-se observar uma distribuição dos valores y_i em torno

do valor $\beta_0 + \beta_1 X_i$. Esse valor é a média dos valores observados no ponto X_i . Mesmo que o modelo esteja correto, no entanto, a flutuação das respostas introduz incerteza na determinação dos parâmetros e nas previsões feitas a partir dele. Pode-se fazer algumas suposições a cerca do comportamento dos erros ε_i , podendo-se quantificar essa incerteza e determinar intervalos de confiança para os valores estimados.

Se o modelo é correto, ou seja, se o verdadeiro valor médio de y_i é mesmo $\beta_0 + \beta_1 X_i$, deve-se esperar que as observações realizadas repetidamente no mesmo ponto X_i se distribuam simetricamente em torno do valor $\beta_0 + \beta_1 X_i$, com desvios positivos sendo tão freqüentes quanto desvios negativos, de tal maneira que a média dos erros ε_i seja zero.

Num dado valor X_i os erros em y_i se distribuirão com uma certa variância σ_i^2 , que em princípio varia com X_i . No entanto, admite-se que a variância é constante e igual a um certo valor σ^2 ao longo de toda faixa estudada. A esta hipótese costuma-se dar o nome de homoscedasticidade das observações. Admite-se ainda que os erros correspondentes às observações realizadas em valores diferentes da variável independente não são correlacionados, isto é, que $\text{Cov}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0$ se $i \neq j$. Como a única parte de y_i que é aleatória é o erro ε_i , dessas hipóteses também decorre que $V(y_i) = \sigma^2$ e $\text{Cov}(y_i, y_j) = 0$ se $i \neq j$. Finalmente, como última suposição sobre os erros, admite-se que eles seguem uma distribuição normal. Na maioria das situações reais esta é uma boa aproximação, graças ao teorema do limite central.

Essas hipóteses a respeito do comportamento dos erros aleatórios podem ser resumidas nas expressões:

$$\varepsilon_i \approx n(0, \sigma^2) \text{ e } \text{Cov}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0$$

ou equivalentemente

$$y_i \approx N(\beta_0 + \beta_1 X_i, \sigma^2) \text{ e } \text{Cov}(y_i, y_j) = 0$$

\approx : pode ser lido como "distribui-se de acordo com"

Com essas suposições está-se finalmente em condições de determinar intervalos de confiança para os resultados do modelo. O coeficiente angular da reta de regressão pode ser escrito como:

$$b_1 = [\sum (X_i - \bar{X})y_i] / S_{xx} \quad (36)$$

ou seja, como uma combinação linear das variáveis aleatórias y_i , com coeficientes $(X_i - \bar{X}) / S_{xx}$

$$b_1 = [(X_1 - \bar{X}) / S_{xx}] y_1 + \dots + [(X_n - \bar{X}) / S_{xx}] y_n \quad (37)$$

Como por hipótese os y_i , além de não serem correlacionados, tem variância constante, pode-se aplicar a equação:

$$\sigma_y^2 = \sum_i b_i^2 \sigma_i^2 \quad (38)$$

e escrever:

$$V(b_1) = [(X_1 - \bar{X}) / S_{xx}]^2 V(y_1) + \dots + [(X_n - \bar{X}) / S_{xx}]^2 V(y_n)$$

$$V(b_1) = [\sum (X_i - \bar{X})^2 / S_{xx}^2] \sigma^2 \quad (39)$$

Ou

$$V(b_1) = \sigma^2 / S_{xx} \quad (40)$$

Admitindo agora que o valor de s^2 , a variância residual em torno da regressão, seja uma boa estimativa de σ^2 , pode-se ter uma estimativa do desvio padrão de b_1 , ou o erro padrão de b_1 , tirando a raiz quadrada da equação (20) e substituindo σ por s :

$$\text{Erro padrão de } b_1 = s / (S_{xx})^{1/2} \quad (41)$$

Como também foi admitido que os erros se distribuem normalmente, pode-se empregar a distribuição de Student para testar a significância do valor estimado para b_1 .

$$b_1 \pm t_{n-2} \times (\text{erro padrão de } b_1)$$

O número de graus de liberdade do valor de t é $n-2$, que é o número de graus de liberdade em que a estimativa s^2 é baseada.

Outros intervalos de confiança são obtidos da mesma forma:

$$B_1 \pm t_{n-2} \times (\text{erro padrão de } b_1)$$

Isso corresponde ao intervalo com 95% de confiança. Quando ambos são positivos, esses limites mostram que o valor de b_1 calculado é significativamente diferente de zero nesse nível de confiança. Em outras palavras, parece haver mesmo uma relação entre as variáveis.

Quando os dois limites tem sinais contrários, e como nenhum dos valores num intervalo de confiança é mais provável do que outro, pode ser muito provável que o valor de b_1 seja zero, portanto não é estatisticamente significativo. Isso quer dizer que não há evidências suficientes para manter-se o termo β_1 no modelo.

Como em outras ocasiões, também pode-se usar matrizes para expressar o cálculo das incertezas nas estimativas dos parâmetros. Para isso tem-se que definir primeiro a matriz de covariância de b_0 e b_1 .

$$V(b) = \begin{bmatrix} V(b_0) & Cov(b_0, b_1) \\ Cov(b_0, b_1) & V(b_1) \end{bmatrix}$$

Pode-se demonstrar que essa matriz é dada simplesmente por:

$$V(b) = (X^t X)^{-1} \sigma^2 \quad (42)$$

Esta é outra equação muito importante e absolutamente geral, valendo para o ajuste por mínimos quadrados de qualquer modelo linear nos parâmetros.

Agora que foi admitido que os erros seguem uma distribuição normal, pode-se voltar à análise da variância e usar as médias quadráticas para testar se a equação da regressão é estatisticamente significativa.

Quando $\beta_1 = 0$, isto é, quando não há relação entre X e y , pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_r segue uma distribuição F .

$$MQ_R / MQ_r \approx F_{1, n-2} \quad (43)$$

Os números de graus de liberdade da média quadrática devido à regressão e da média quadrática residual são, respectivamente 1 e $n-2$. Como a equação (43) é válida somente para $\beta_1 = 0$, pode-se testar essa hipótese nula, usando o valor efetivamente calculado para MQ_R/MQ_r . Para isso basta compará-lo com o valor tabelado de $F_{1, n-2}$ no nível de confiança desejado. Se for verificado que MQ_R/MQ_r é maior que o valor de $F_{1, n-2}$, a possibilidade de que $\beta_1 = 0$ deve ser descartada. Nesse caso ter-se-ia evidência estatística suficiente para a existência de uma relação entre as variáveis y e X .

4 – MATERIAL E MÉTODOS

4.1 - DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO

Este trabalho teve como finalidade à avaliação da viabilidade técnica e econômica da utilização do processo de ozonização seguido de biofiltro aerado submerso, para melhoria da qualidade de efluente de tratamento secundário, para um possível reaproveitamento deste efluente para reúso, que pode ser: industrial, agrícola, não potável entre outros.

O processo de ozonização tem como finalidade oxidar metais e matéria orgânica, remover compostos que causam sabor e odor, diminuir da concentração de precursores de THM, diminuir a cor e aumentar a biodegradabilidade de substâncias orgânicas sintéticas. O biofiltro aerado submerso após a ozonização, funciona como um filtro biológico com abundante flora microbiana que irá degradar os compostos resultantes da ozonização.

Os ensaios foram divididos em três etapas:

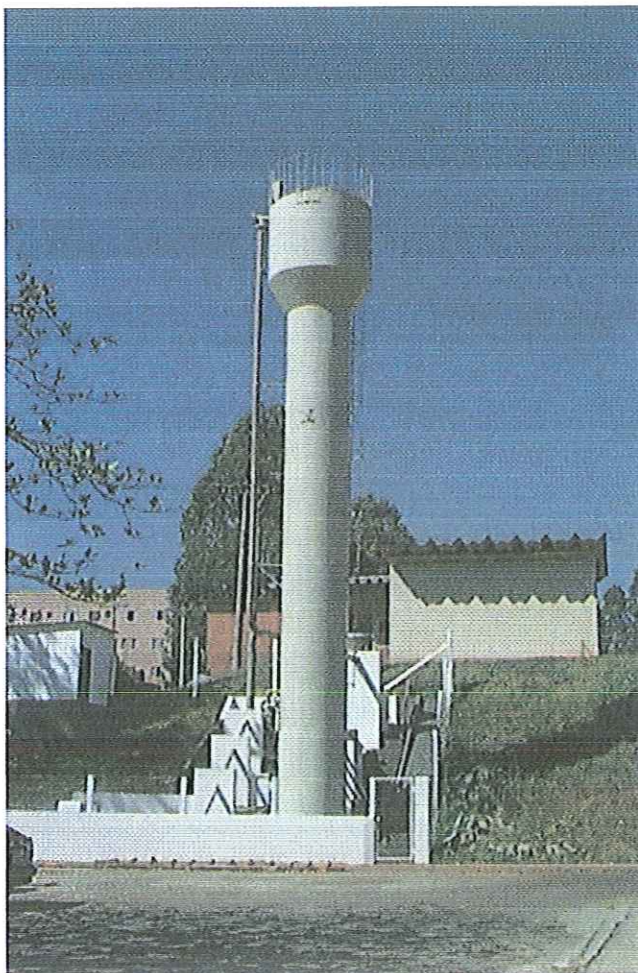
1. Ensaio para a escolha da concentração de ozônio aplicado e do tempo de contato.
2. Ensaio de isoterma para a escolha do carvão ativado granular que serviu de leito de contato para o biofiltro aerado submerso.
3. Operação do sistema de tratamento combinado, composto por ozonização seguida do biofiltro aerado submerso, para avaliação do processo de tratamento e para escolha do meio suporte.

4.2 - CARACTERÍSTICAS DO AFLUENTE.

O afluente utilizado neste trabalho era proveniente de dois sistemas de tratamento secundário de esgotos sanitários localizados no Campus da EESC-USP São Carlos - SP. Os sistemas estão em operação e o tratamento é

realizado por processo biológico anaeróbio. No ensaio para a escolha da concentração de ozônio aplicada, do tempo de contato do ozônio e para escolha do meio suporte utilizou-se o efluente proveniente de um reator anaeróbio de leito expandido (fotografia 1) e na operação do sistema de tratamento utilizou-se o efluente do reator anaeróbio compartimentado (fotografia 2).

O esgoto tratado pelos dois processos são oriundos da rede coletora pública que passa pelo Campus da EEESC-USP e são submetidos a gradeamento preliminar.



Fotografia 1 – Reator anaeróbio de leito expandido. (MENDONÇA, 1999)

O reator anaeróbio de leito expandido funcionou com uma vazão de esgoto afluente de $10 \text{ m}^3/\text{h}$ e tempo de detenção hidráulica de 3,2 horas. As características físicas e químicas médias do afluente e do efluente podem ser observados na tabela 14.

Tabela 14 – Valores médios afluente e efluente do reator anaeróbio de leito expandido.

Variável	Afluente	Efluente
Temperatura (° C)	28	27
pH	7,30	7,20
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	200	150
Ácidos voláteis (mg CaCO ₃ /L)	88	46
DQO (mg O ₂ /L)	738	207
DBO (mg O ₂ /L)	447	109
Sólidos totais (mg /L)	621	289
Sólidos totais voláteis (mg /L)	432	162
Sólidos suspensos totais (mg /L)	301	66
Sólidos susp. Voláteis (mg /L)	257	52
Sólidos sedimentáveis (ml /L)	6	0,5
Nitrogênio total Kjeldahl (mg /L)	69	30
Nitrogênio amoniacal (mg /L)	43	24
Nitrogênio orgânico (mg /L)	26	6
Fósforo total (mg PO ₄ ⁻³ /L)	18	11

Fonte: modificado de MENDONÇA (1999)

O reator anaeróbio compartimentado funcionou com uma vazão de esgoto afluente de 450 L/h e tempo de detenção hidráulico de 24 horas. As características físicas e químicas médias do afluente e do efluente podem ser observados na tabela 15.



Fotografia 2 – Reator anaeróbio compartimentado

Tabela 15 – Valores médios afluente e efluente do reator anaeróbio compartimentado.

Variável	Afluente	Efluente
pH	6,8	6,9
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	115	167
Ácidos voláteis (mg CaCO ₃ /L)	300	218
DQO (mg O ₂ /L)	170	107
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	224	150
Sólidos totais (mg /L)	654	437
Sólidos suspensos totais (mg /L)	203	64
Sólidos susp. Voláteis (mg /L)	174	53
Sólidos sedimentáveis (ml /L)	27,2	29,3
Nitrogênio total Kjeldahl (mg /L)	20	8,1
Fósforo total (mg PO ₄ ⁻³ /L)	6,8	6,9

Fonte: modificado de POVINELLI (1999)

4.3 – ENSAIO COM OZÔNIO.

No ensaio de ozonização variou-se a concentração de ozônio aplicada e o seu tempo de contato, para escolha dos valores que foram utilizados no sistema de tratamento combinado.

Para a aplicação do ozônio nos efluentes do reator anaeróbio de leito expandido e do reator anaeróbio compartimentado, foi utilizado o ozonizador instalado no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP, adquiridos com verba da FAPESP (Processo 98/07164-7). O ozonizador é da marca QUALID'OR de fabricação nacional que trabalha com pressão positiva e produz até 8 g O₃/h (fotografia 3).



Fotografia 3 – Geladeira (1), rotâmetro (2) e gerador de ozônio (3).

Para produzir o ozônio passou-se o oxigênio pelo rotâmetro para medir a vazão e depois pela geladeira para resfriar o oxigênio e pelo gerador de ozônio onde uma descarga elétrica transforma o O₂ em O₃. O ozônio foi borbulhado numa coluna de PVC (fotografia 4) com 110 mm de diâmetro e 2 m de altura e o excesso de ozônio foi destruído e quantificado no frasco lavador de gases (fotografia 5).



Fotografia 4 – Coluna de PVC para aplicação de ozônio.



Fotografia 5 – Frasco lavador de gases (F).

4.3.1 – METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO

O método utilizado para a determinação da produção do gerador de ozônio foi o iodométrico, descrito no Standard Methods for Examination of

Water and Wastewater (1995, 19ª edição)

O procedimento pode ser descrito da seguinte maneira:

- a) Adiciona-se na câmara de contato um volume (L) de solução de iodeto de potássio (KI) 2%. Após pré-aquecimento do gerador de ozônio, borbulha-se o ozônio na câmara de contato durante tempos de 10, 20 e 30 minutos.
 - b) Após ser atingido o tempo de aplicação, coleta-se amostra de 200 ml e fixa-se com 4 ml de solução de ácido sulfúrico 1 N.
 - c) Titula-se a amostra com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.025 N, até que adquira uma coloração amarelo-palha.
 - d) Adiciona-se 2 ml de solução indicadora de amido, o que torna a amostra azulada.
 - e) Continua-se a titulação com o tiosulfato de sódio, até que a cor azul desapareça totalmente.
 - f) Anota-se o volume de tiosulfato de sódio gasto e calcula-se a produção de ozônio.
- Cálculo da produção de ozônio ($\text{g O}_3/\text{h}$):

$$P = \frac{Nt \times \Delta Vt \times VKI \times 24000 \times 60}{V_{am} \times t \times 1000} \quad (44)$$

P: produção de ozônio ($\text{g O}_3/\text{h}$)

Nt: normalidade do tiosulfato de sódio

ΔVt : $V_f - V_b$

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

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

VKI: volume (L), da solução de iodeto de potássio 2% (KI) ozonizada

V_{am} : volume da amostra coletada para a titulação (200 ml)

t: tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (min)

2400, 60, 1000: fatores de conversão para obtenção da produção em g/h

- Cálculo da dosagem de ozônio aplicada na câmara de contato (mg/L):

$$Oa = \frac{P \times t \times 1000}{VKI \times 60} \quad (45)$$

Oa: dosagem parcial de ozônio (mg/L)

P: produção parcial de ozônio (g/h)

t: tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (min)

VKI: volume (L), da solução de iodeto de potássio 2% (KI) ozonizada

- Parcela referente ao excedente de ozônio liberado pela coluna de contato.

O método utilizado para a determinação do excesso de gás ozônio ('off-gas'), procedente da câmara de contato foi o iodométrico, o mesmo utilizado para a determinação da produção de ozônio.

Com isso os procedimentos descritos anteriormente foram aplicados na determinação do excesso de gás. Os frascos de lavadores de gás são os recipientes que recebem o ozônio proveniente das câmaras de contato.

→ Cálculo do excedente de gás (g O₃/h)

$$OFF = \frac{Nt \times \Delta Vt \times VKI \times 24000 \times 60}{Vam \times t \times 1000} \quad (46)$$

OFF: excesso de gás ozônio (g O₃/h)

Nt: normalidade do tiosulfato de sódio

ΔVt : Vf – Vb

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

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

VKI: volume (L), da solução de iodeto de potássio 2% (KI) utilizado no frasco de 'off-gas'

Vam: volume da amostra coletada para a titulação (200 ml)

t: tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (min)

- Cálculo da concentração do excesso de ozônio liberado pela câmara de contato (mg/L) OFF_L

$$OFF_L = \frac{OFF \times t \times 1000}{VKI \times 60} \quad (47)$$

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

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

t: tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (min)

VK : volume (L), da solução de iodeto de potássio 2% (KI) utilizado no frasco de 'off-gas'

- Cálculo da produção total de ozônio (g O_3 /h)

$$P_{total} = P + OFF \quad (48)$$

P_{total} : produção total de ozônio (g O_3 /h)

P: produção parcial de ozônio (g O_3 /h)

OFF: excesso de gás ozônio (g O_3 /h)

- Cálculo da dosagem total de ozônio aplicada na câmara de contato (mg/L):

$$O_{total} = Oa + OFF_L \quad (49)$$

Oa: dosagem parcial de ozônio (mg/L)

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

- Metodologia para a determinação do residual de ozônio

O ozônio residual dissolvido foi determinado no sistema em batelada pelo método índigo.

4.3.2 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO ENSAIO DE OZONIZAÇÃO

A metodologia utilizada para avaliar a influência da concentração de ozônio aplicada e o tempo de contato, na eficiência do tratamento do efluente do sistema anaeróbio, consiste num planejamento fatorial com 3 níveis (x^k); sendo k o número de variáveis independentes envolvidas, também chamadas de fatores; e x os níveis de ocorrência dessas variáveis. Desta forma o número total de experimentos (n), é fornecido pela formulação:

$$n = x^k$$

k = tempo e concentração

x = níveis = 10, 20 e 30 mg/L O_3

10, 20 e 30 min

Portanto, $n = 3^2 = 9$

Para condição experimental foi efetuada uma réplica com o intuito de se verificar a reprodutibilidade dos dados e assim a quantidade total de experimentos realizados perfizeram total de 18.

As variáveis envolvidas e seus respectivos níveis de ocorrência encontram-se ilustrados na tabela 16.

Tabela 16 - Variáveis e níveis de ocorrência.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
Concentração O_3 (mg/L)	10	20	30
Tempo de contato (min)	10	20	30

Denominando as variáveis concentração e tempo de contato de x_1 e x_2 , respectivamente, obtém-se a matriz de planejamento experimental representada na tabela 17.

Tabela 17 - Matriz de planejamento experimental.

Experimento	x_1	x_2
1	1	-1
2	1	0
3	1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	-1	-1
8	-1	0
9	-1	1

Conforme ilustra as tabelas 17 e 18, ambas variáveis do sistema foram codificadas nos níveis superior, médio e inferior. Assim, um artifício matemático denominado *codificação de variáveis* é utilizado com a finalidade de facilitar a análise dos resultados obtidos, indicando que as variáveis envolvidas estão igualmente espaçadas.

O processo de codificação de variáveis é obtido pela seguinte formulação:

$$x_i = \frac{2X_i - (X_iL + X_iH)}{X_iH - X_iL} \quad (50)$$

X_iL : o menor nível da variável X_i

X_iH : o maior nível da variável X_i

Para a variável Concentração de O_3 aplicada, tem-se a seguinte equação:

$$x_1 = \frac{2(\text{conc.}O_3) - (40)}{20} \quad (51)$$

Para a variável tempo de contato, tem-se a seguinte equação:

$$x_2 = \frac{2(\text{tempocontato}) - (40)}{20} \quad (52)$$

Substituindo os valores (10, 20, 30) na eq. 51 e (10, 20, 30) na eq. 52, obtém-se os níveis de ocorrência (-1, 0, 1) na forma codificada das variáveis, concentração de ozônio e tempo de contato (tabela 18).

Tabela 18 - Variáveis originais e codificadas.

Experimento	Conc. O ₃	Tempo contato	x ₁	x ₂
1	10	10	-1	-1
2	10	20	-1	0
3	10	30	-1	1
4	20	10	0	-1
5	20	20	0	0
6	20	30	0	1
7	30	10	1	-1
8	30	20	1	0
9	30	30	1	1

Após a codificação das variáveis e obtenção dos resultados experimentais nos níveis estudados, foi proposto modelo de 2º ordem, ajustado pelo método dos mínimos quadrados da seguinte forma:

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (53)$$

ε : erro associado ao modelo ($\varepsilon = Y - \hat{Y}$)

β_0 : parâmetros estimados pelo modelo

Y: resultados do experimento

\hat{Y} : resultado calculado pelo modelo

Com os valores ajustados foi construída a superfície de resposta.

Realizou-se a verificação da confiabilidade do modelo, através da análise da variância e análise de resíduo, e foram determinadas as melhores concentrações e seus respectivos tempos de contato, tomando por base a remoção de DQO.

Após a obtenção das melhores concentrações de ozônio e seus respectivos tempos de contato para cada parâmetro analisado, foi escolhido uma concentração e um tempo de contato que foi utilizado na determinação das isotermas de adsorção dos 3 tipos diferentes de carvão ativado.

Dos ensaios da isoterma de adsorção dos tipos diferentes de carvão, foi escolhido um tipo de carvão que foi utilizado no ensaio contínuo.

4.4 - ENSAIOS COM CARVÃO ATIVADO

Inicialmente para determinação do tipo de carvão ativado utilizado neste trabalho e para o dimensionamento da coluna piloto, foram desenvolvidos em laboratório ensaios de adsorção em batelada, que permitiram avaliar a capacidade adsorptiva e a eficiência para os tipos de carvão utilizados.

Os ensaios foram efetuados da seguinte maneira:

- Adicionou-se 300 mL de amostra (pré-ozonizada) em seis frascos
- Adicionou-se quantidades pré-fixadas de carvão ativado (controle (0) ; 0,01 ; 0,05; 0,1 ; 0,3 e 1,0 g /100 mL) nos frascos
- Colocou-se os seis frascos em agitação com temperatura constante de 20° C, por 24 horas
- Após as 24 horas mediu-se a concentração de DQO nas amostras dos seis frascos e traçou-se a isoterma de adsorção.
- Repetiu-se este procedimento para cada tipo de carvão.

4.5 - DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE TRATAMENTO COMBINADO OZÔNIO - BIOFILTRO AERADO SUBMERSO

O afluente utilizado no ensaio em sistema contínuo foi proveniente do reator anaeróbio compartimentado (fotografia 2) localizado no campus da EESC-USP.

Os ensaios em sistema contínuo constituíram-se em passar o efluente do sistema de tratamento secundário por uma coluna piloto onde foi introduzido o

ozônio pela sua base e depois este efluente passou por uma caixa de passagem de onde foi bombeado para uma coluna com carvão ativado granular e outra com espuma de poliuretano como mostra a fotografia 6. A unidade experimental foi instalada no Campus da EESC-USP na área destinada a pesquisas do Departamento de Hidráulica e Saneamento.



Fotografia 6 – Unidade experimental para escolha do meio suporte (1- recipiente para armazenar o efluente ozonizado, 2- coluna com carvão ativado granular, 3- coluna com espuma de poliuretano, 4- bombas dosadoras, 5- aeradores)

4.6 - ANÁLISES E EXAMES

No ensaio de ozonização foram analisadas as características físicas e químicas do efluente. Foram analisados as seguintes variáveis: pH, temperatura, alcalinidade, a série de sólidos, OD, DQO, sulfeto, N-Amônia, NTK e ozônio residual.

No monitoramento do sistema de tratamento combinado foram analisadas as características físicas e químicas dos efluentes e a periodicidade das coletas foi semanal.

Foram coletadas amostras nos pontos 1, 2 e 3 do reator apresentado na fotografia 1, e as seguintes variáveis foram quantificadas: pH, temperatura, alcalinidade, ST, STV, SST, SSV, OD, DQO, COT (Carbono Orgânico Total), sulfeto, N-Amomiacal, NTK e nitratos. As análises realizadas seguiram as metodologias do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1995) e foram feitos no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC - USP.

4.7 - AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Como é observado na literatura, existem poucos dados sobre o custo deste tipo de tratamento e como o custo é um fator importante na escolha de alternativa de tratamento, foi realizada a determinação do custo de implantação e do custo operacional deste sistema.

Para a determinação do custo do tratamento foram montados dois cenários, o primeiro para uma dosagem de 10 mg O₃/L em 30 minutos e o segundo para uma dosagem de 30 mg O₃/L em 10 minutos. Estes dois cenários correspondem as duas regiões de maior eficiência de remoção de DQO, obtidos da superfície de resposta. Estes valores foram calculados para 10, 50, 100 e 200 mil habitantes.

5 - RESULTADOS

Serão apresentados os resultados obtidos nas três etapas propostas no trabalho. Inicialmente será apresentado o resultado referente à escolha da dose de ozônio aplicada e do seu tempo de contato. Posteriormente serão apresentados os resultados da escolha do meio suporte e da operação do sistema de pós-tratamento composto por ozônio – biofiltro aerado submerso.

5.1 – ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO

5.1.1 - CALIBRAÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO

Foram realizados 2 ensaios de calibração do ozonizador, sendo que a primeira calibração foi realizada para o primeiro ensaio de ozonização, e a segunda para o segundo ensaio de ozonização. Os dados podem ser observados na tabela 19 e nas figuras 2 e 3. O equipamento de ozonização trabalha em duas situações, P1 (produção mínima) e P2 (produção máxima). A primeira calibração foi realizada para as duas situações. Os dois ensaios de ozonização foram realizados utilizando a produção mínima (P1).

Tabela 19 – Produção de ozônio pelo gerador Qualido'r a partir de oxigênio comercial (pureza de 99%)

Q _{O₂} (l/min)	1º Experimento		2º Experimento
	Produção de O ₃ (gO ₃ /h)		Produção de O ₃ (gO ₃ /h)
	P1	P2	P1
5	0,334	0,330	0,310
25	0,848	0,811	0,758
50	1,127	1,227	1,166
75	ND	ND	1,486
100	1,659	1,710	1,713

P1 - Produção mínima; P2 - Produção máxima, ND - não determinado.

Nos dois ensaios de calibração do ozonizador foi utilizado oxigênio puro comercial na geração do ozônio. Pode-se observar na tabela 19, a produção de ozônio com a chave seletora nas posições P1 (produção mínima) e P2 (produção máxima) apresentaram valores muito próximos, demonstrando com isso que o equipamento não possibilita variar a produção de ozônio com o aumento de tensão no circuito de geração de descarga elétrica (aumento de diferença de potencial na câmara de geração de ozônio).

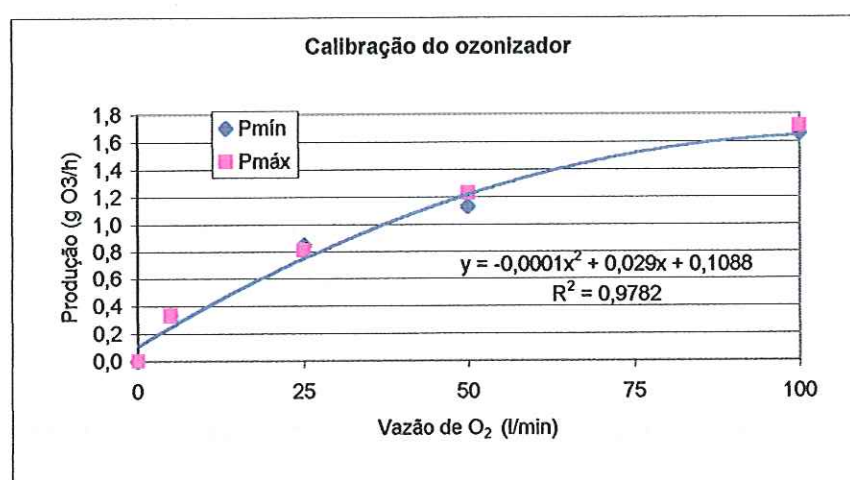


Figura 2 - Resultados da calibração do ozonizador no 1º ensaio

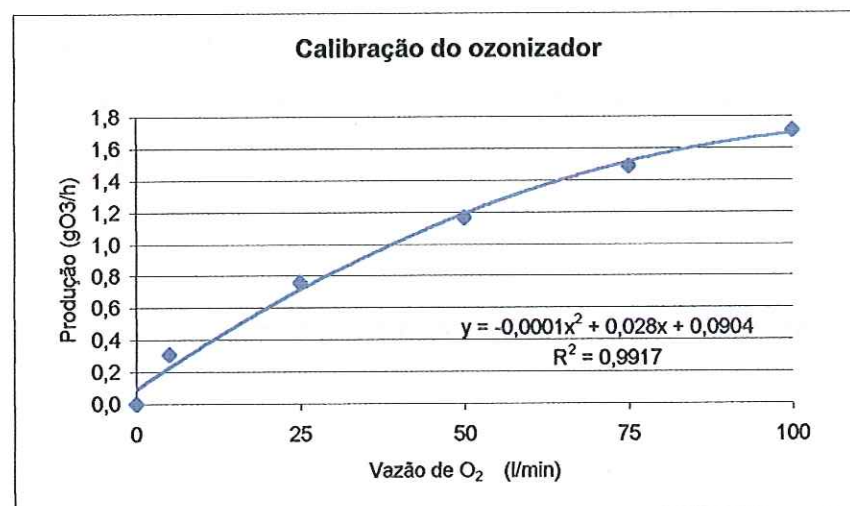


Figura 3 - Resultados da calibração do ozonizador no 2º ensaio

Com a equação (54) calcula-se a produção do equipamento (gO_3/h) necessária para cada tempo de contato e dosagem de ozônio a serem atendidas em cada ensaio de oxidação.

$$P = \frac{6 * D * V}{100 * t} \quad (54)$$

P : Produção do ozonizador ($g O_3/h$)

D : Dosagem de ozônio aplicada ($mg O_3/L$)

V : Volume da amostra ozonizada (L)

t : Tempo de ozonização (min)

Com os valores da produção de ozônio calculados para cada ensaio, obtém-se a vazão de oxigênio necessária em cada ensaio por meio das curvas de calibração (figuras 2 e 3) ou respectivas equações empíricas.

5.1.2 – APLICAÇÃO DO MODELO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia de superfície de resposta que é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, foi utilizado como ferramenta estatística, para escolha da concentração de ozônio aplicado e do tempo de contato que seriam utilizados no processo de ozonização do sistema combinado ozônio - biofiltro aerado submerso como pós-tratamento de reator anaeróbio de leito expandido.

5.1.2.1 - DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A variável utilizada para avaliar o modelo de superfície de resposta e para escolher a concentração de ozônio aplicada e o tempo de contato foi a eficiência de remoção de DQO.

Na tabela 20 pode-se observar os valores de DQO obtidos nos experimentos 1 e 2. Na tabela 21 pode-se observar a relação entre as variáveis codificadas do planejamento fatorial e a porcentagem de remoção da DQO.

Tabela 20 – Resultados dos ensaios com ozônio - DQO.

Ensaio	Conc. O ₃ (mg/L O ₃)	Tempo contato (min.)	Exper. 1 DQO (mg/L)	remoção (%)	Exper. 2 DQO (mg/L)	remoção (%)	Des. padrão Ensaio 1 e 2
Afluente			147,0		337,4		
1	10	10	101,7	30,8	221,3	34,4	2,5
2	10	20	62,0	57,8	226,2	33,0	17,6
3	10	30	59,3	59,7	194,4	42,4	12,2
4	20	10	122,9	16,4	300,3	11,0	3,8
5	20	20	103,2	29,8	234,1	30,6	0,6
6	20	30	88,5	39,8	173,2	48,7	6,3
7	30	10	64,5	56,1	154,7	54,2	1,4
8	30	20	83,2	43,4	173,2	48,7	3,7
9	30	30	77,9	47,0	186,5	44,7	1,6

Tabela 21 – Relação entre as variáveis codificadas do planejamento fatorial 3² e a remoção de DQO em porcentagem.

Ensaio	Conc. O ₃	Tempo contato (min)	x ₁	x ₂	γ (%)
1	10	10	-1	-1	30,8
2	10	10	-1	-1	34,4
3	10	20	-1	0	57,8
4	10	20	-1	0	33,0
5	10	30	-1	1	59,7
6	10	30	-1	1	42,4
7	20	10	0	-1	16,4
8	20	10	0	-1	11,0
9	20	20	0	0	34,0
10	20	20	0	0	30,6
11	20	30	0	1	39,8
12	20	30	0	1	48,6
13	30	10	1	-1	56,1
14	30	10	1	-1	54,2
15	30	20	1	0	43,4
16	30	20	1	0	48,6
17	30	30	1	1	47,0
18	30	30	1	1	44,7

A equação que expressa o planejamento fatorial de 3² é:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (22)$$

A equação (22) pode ser colocada da seguinte forma:

$$\hat{y} = X b$$

\hat{y} e b são as matrizes contendo, respectivamente, os valores previstos pelo modelo e as estimativas dos coeficientes.

Substituindo os valores obtém-se :

$$\hat{y} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \hat{y}_3 \\ \hat{y}_4 \\ \hat{y}_5 \\ \hat{y}_6 \\ \hat{y}_7 \\ \hat{y}_8 \\ \hat{y}_9 \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{11} \\ b_{22} \\ b_{12} \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} 30,8 \\ 34,4 \\ 57,8 \\ 33,0 \\ 59,6 \\ 42,4 \\ 16,4 \\ 11,0 \\ 34,0 \\ 30,6 \\ 39,8 \\ 48,6 \\ 56,1 \\ 54,1 \\ 43,4 \\ 48,6 \\ 47,0 \\ 44,7 \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

As colunas da matriz X são referentes aos seis termos do modelo quadrático.

Os valores $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$, calculados resolvendo-se uma única equação matricial $b = (X^t X)^{-1} X^t y$ são :

$$b = \begin{bmatrix} 30,6167 \\ 2,9917 \\ 6,6083 \\ 15,9250 \\ -0,8250 \\ -6,9125 \end{bmatrix}$$

Com os coeficientes b estimados obtêm-se a equação 55 e calculam-se os valores de \hat{y} estimados pelo modelo:

$$\hat{y} = 30,6166 + 2,9917 X_1 + 6,6083 X_2 + 15,9250 X_1^2 - 0,8250 X_2^2 - 6,9125 X_1 X_2 \quad (55)$$

$$\hat{y} = \begin{bmatrix} 29,20 \\ 43,55 \\ 56,24 \\ 23,19 \\ 30,62 \\ 36,40 \\ 49,01 \\ 49,53 \\ 48,40 \end{bmatrix}$$

Com o modelo quadrático (equação 55) confeccionou-se a superfície de resposta (figura 4) de eficiência de remoção de DQO em função da dosagem de ozônio e do tempo de contato.

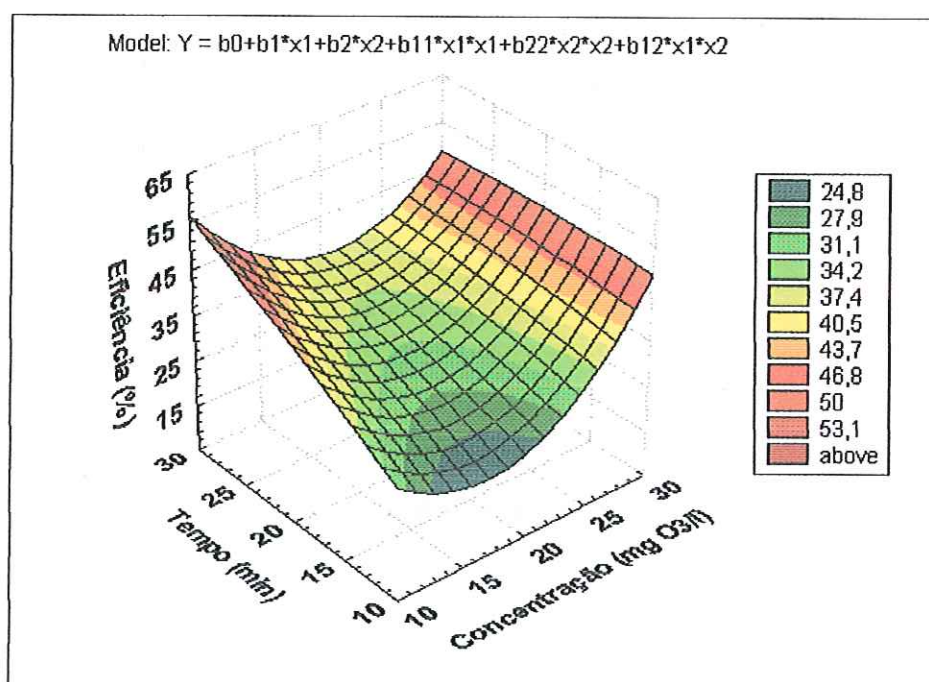


Figura 4 - Superfície de resposta que representa a eficiência de remoção de DQO em função da dosagem de ozônio e do tempo de contato.

5.1.2.2 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS

O modelo proposto representará o fenômeno se os desvios entre os dados observados e os estimados forem pequenos, se eles estiverem distribuídos aleatoriamente em torno de zero, se o somatório dos desvios for igual a zero e seguirem uma distribuição normal, melhor o modelo.

Pode-se observar na tabela 22, os valores calculados para o modelo (\hat{y}) e seus respectivos resíduos ($y_i - \hat{y}$).

Tabela 22 – Valores calculados pelo modelo quadrático para estimativa de remoção de DQO e seus respectivos erros.

Ensaio	\hat{y}	$y_i - \hat{y}$
1	29,20	1,60
2	29,20	5,20
3	43,55	14,25
4	43,55	-10,55
5	56,24	3,36
6	56,24	-13,84
7	23,18	-6,78
8	23,18	-12,18
9	30,61	3,39
10	30,61	-0,01
11	36,40	3,40
12	36,40	12,20
13	49,01	7,09
14	49,01	5,09
15	49,53	-6,13
16	49,53	-0,93
17	48,40	-1,40
18	48,40	-3,70
Σ		0,00

O modelo apresentou uma boa distribuição dos resíduos como pode ser observado na figura (5) os resíduos seguem uma distribuição normal e na tabela (22), nos quais os resíduos estão aleatoriamente distribuídos em torno de zero, e sua média é igual a zero.

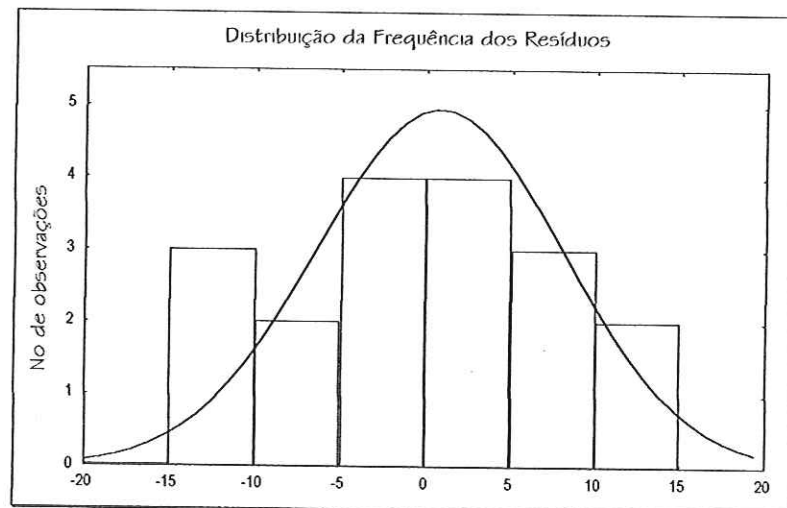


Figura 5 - Distribuição dos resíduos do modelo quadrático.

5.1.2.3 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA

A análise de variância possibilita verificar se o modelo proposto fornece respostas confiáveis em um nível de significância previamente estabelecido como recomendável para os propósitos da oxidação com ozônio. Na tabela 23 são apresentados os cálculos dos somatórios quadráticos.

Tabela 23 - Cálculo dos somatórios quadráticos dos valores observados e dos estimados pelo modelo quadrático.

Ensaio	y_i	\bar{y}_{ij}	\hat{y}	$(\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$	$(\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$(y_i - \bar{y}_i)^2$
1	30,8	32,6	29,20	131,87	2,56	11,56	3,24
2	34,4	32,6	29,20	131,87	27,04	11,56	3,24
3	57,8	45,4	43,55	8,22	203,06	3,42	153,76
4	33,0	45,4	43,55	8,22	111,30	3,42	153,76
5	59,6	51,0	56,24	242,01	11,29	27,46	73,96
6	42,4	51,0	56,24	242,01	191,55	27,46	73,96
7	16,4	13,7	23,18	306,37	45,97	89,87	7,29
8	11,0	13,7	23,18	306,37	148,35	89,87	7,29
9	34,0	32,3	30,61	101,47	11,49	2,86	2,89
10	30,6	32,3	30,61	101,47	0,00	2,86	2,89
11	39,8	44,2	36,40	18,35	11,56	60,84	19,36
12	48,6	44,2	36,40	18,35	148,84	60,84	19,36
13	56,1	55,1	49,01	69,33	50,27	37,09	1,00
14	54,1	55,1	49,01	69,33	25,91	37,09	1,00
15	43,4	46,0	49,53	78,26	37,58	12,46	6,76
16	48,6	46,0	49,53	78,26	0,86	12,46	6,76
17	47,0	45,9	48,40	59,55	1,96	6,50	1,32
18	44,7	45,9	48,40	59,55	13,69	6,50	1,32
Σ				2030,85	1043,28	504,12	539,17

São determinados os parâmetros da análise de variância para o modelo quadrático, conforme apresentado na tabela 24, com $n = 18$, $m = 9$ e $p = 6$.

n = número de repetições

m = número de níveis distintos da variável independente

p = número de parâmetros do modelo

Tabela 24 - Análise de variância para o ajuste do modelo

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática
Regressão	2030,85	5	406,17
Resíduos	1043,28	12	86,94
F. ajuste	504,12	3	42,01
Erro puro	539,17	9	59,91
Total	3074,13	17	

% de variação explicada : 66,06

% máxima de variação explicável : 82,46

Calculando o valor de MQ_R/MQ_r e comparando-o com o valor tabelado de $F_{5,12}$ no nível de confiança de 95% tem-se:

$MQ_R/MQ_r = 4,67$ que é maior que o valor de $F_{5,12} = 3,11$. Com isso a possibilidade de que $\beta_1 = 0$ é descartada. Nesse caso há evidência estatística suficiente para a existência de relação entre as variáveis y e X .

Um teste de F da razão MQ_{ia}/MQ_{ep} servirá para avaliar se o modelo está ou não bem ajustado às observações. Quanto maior o valor de MQ_{ia}/MQ_{ep} maior a falta de ajuste.

$$MQ_{ia}/MQ_{ep} = 0,70 \text{ e } F_{3,9} = 3,86$$

Como o valor de $MQ_R/MQ_r > F_{5,12}$ e o valor de $MQ_{ia}/MQ_{ep} < F_{3,9}$ no nível de confiança de 95%, deixa de haver, portanto, evidência de falta de ajuste e há evidências de uma relação entre as variáveis y e X . Isso permite determinar os intervalos de confiança para os parâmetros do modelo.

Calculando a equação $V(b) = (X^t X)^{-1} \sigma^2$ determinam-se os erros padrões dos parâmetros:

$$V(b) = \begin{bmatrix} \pm 4,91 \\ \pm 2,69 \\ \pm 2,69 \\ \pm 4,66 \\ \pm 4,66 \\ \pm 3,30 \end{bmatrix}$$

Com isso a equação (55) fica:

$$\hat{y} = \underset{(\pm 4,91)}{\beta_0} + \underset{(\pm 2,69)}{\beta_1} X_1 + \underset{(\pm 2,69)}{\beta_2} X_2 + \underset{(\pm 4,66)}{\beta_{11}} X_1^2 - \underset{(\pm 4,66)}{\beta_{22}} X_2^2 - \underset{(\pm 3,30)}{\beta_{12}} X_1 X_2 \quad (56)$$

X_1 : concentração de ozônio (mg/L)

X_2 : tempo de contato (min)

O erro padrão calculado para o parâmetro β_{22} fornece um intervalo de (-5,485 ; 3,835). Isto significa que há 95% de probabilidade de que o verdadeiro valor do parâmetro β_{22} esteja nesse intervalo. Os limites do intervalo têm sinais contrários. Como nenhum dos valores do intervalo de confiança é mais provável do que outro, pode ser que o valor de β_{22} seja zero. O valor $b_{22} = -0,8250$ não é estatisticamente significativo. Isso significa que não há evidências suficientes para manter o termo β_{22} no modelo.

5.1.2.4 - APLICAÇÃO DO SEGUNDO MODELO

O modelo inicial sem o parâmetro β_{22} fica:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (57)$$

Aplicando o modelo (57) tem-se:

$$b = \begin{bmatrix} 30,0667 \\ 2,9917 \\ 6,6083 \\ 15,9250 \\ -6,9125 \end{bmatrix} \quad \hat{y} = \begin{bmatrix} 29,48 \\ 43,00 \\ 56,52 \\ 23,46 \\ 30,07 \\ 36,67 \\ 49,29 \\ 48,98 \\ 48,68 \end{bmatrix}$$

$$\hat{y} = 30,0667 + 2,9917 X_1 + 6,6083 X_2 + 15,9250 X_1^2 - 6,9125 X_1 X_2 \quad (58)$$

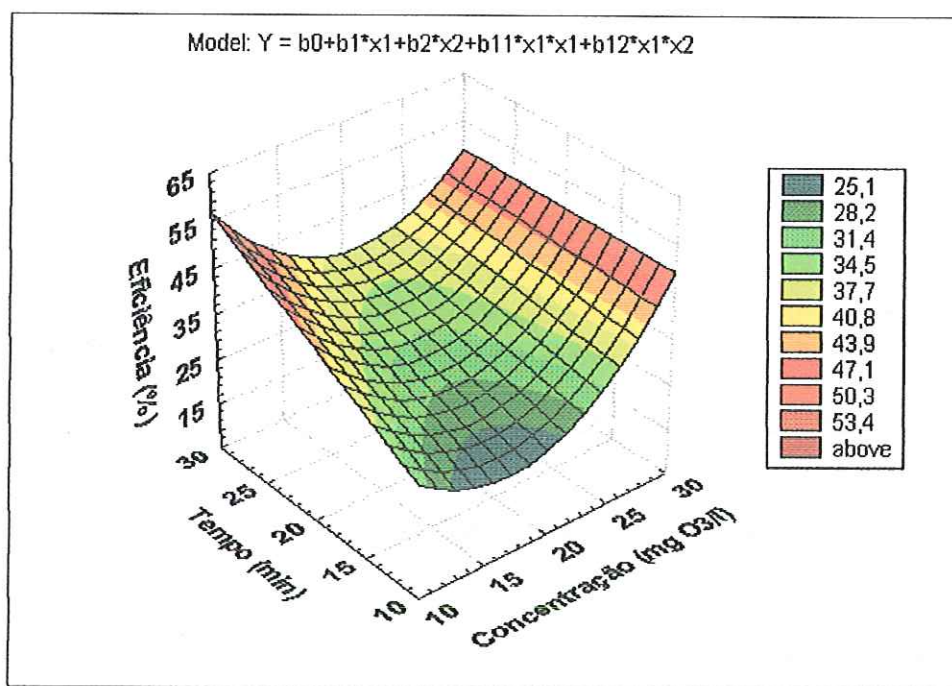


Figura 6 - Superfície de resposta que representa a eficiência de remoção de DQO em função da dosagem de ozônio e do tempo de contato.

5.1.2.5 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS

Pode-se observar na tabela 25, os valores calculados para o modelo (\hat{y}) e seus respectivos resíduos ($y_i - \hat{y}$).

Tabela 25 - Valores calculados pelo modelo quadrático para estimativa de remoção de DQO e seus respectivos erros.

Ensaio	\hat{y}	$y_i - \hat{y}$
1	29,48	1,32
2	29,48	4,92
3	43,00	14,80
4	43,00	-10,00
5	56,52	3,08
6	56,52	-14,12
7	23,46	-7,06
8	23,46	-12,46
9	30,07	3,93
10	30,07	0,53
11	36,67	3,13
12	36,67	11,93
13	49,29	6,81
14	49,29	4,81
15	48,98	-5,58
16	48,98	-0,38
17	48,68	-1,68
18	48,68	-3,98
Σ		0,00

O modelo apresentou uma boa distribuição dos resíduos. Como pode ser observado na figura (7) e na tabela (25), os resíduos estão aleatoriamente distribuídos em torno de zero, e sua média é igual a zero.

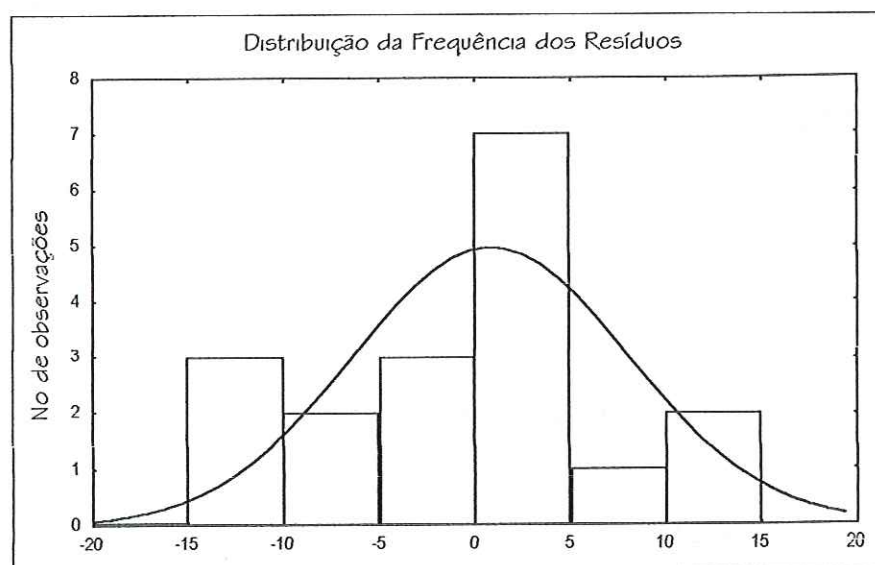


Figura 7 - Distribuição dos resíduos do modelo quadrático.

5.1.2.6 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA

A análise de variância foi realizada com os parâmetros apresentados na tabela 24, com $n = 18$, $m = 9$ e $p = 5$.

Tabela 26 - Análise de variância para o ajuste do modelo

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática
Regressão	2028,13	4	507,03
Resíduos	1046,18	13	80,48
F. ajuste	507,01	4	39,00
Erro puro	539,17	9	59,91
Total	3074,30	17	

% de variação explicada : 65,97

% máxima de variação explicável : 82,46

Calculando o valor de MQ_R/MQ_r e comparando-o com o valor tabelado de $F_{4,12}$ no nível de confiança de 95% tem-se:

$MQ_R/MQ_r = 6,30$ é maior que o valor de $F_{4,12} = 3,26$. Com isso a possibilidade de que $\beta_1 = 0$ é descartada. Nesse caso há evidência estatística suficiente para uma relação entre as variáveis y e X .

Um teste de F da razão MQ_{faj}/MQ_{ep} servirá para avaliar se o modelo está ou não bem ajustado às observações. Quanto maior forem os valores de MQ_{faj}/MQ_{ep} pior será o ajuste.

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,65 \quad e \quad F_{4,9} = 3,63$$

Como o valor de $MQ_R/MQ_r > F_{4,12}$ e o valor de $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{4,9}$ no nível de confiança de 95%, deixa de haver, portanto, evidência de falta de ajuste e há evidências de uma relação entre as variáveis y e X . Isso permite determinar os intervalos de confiança para os parâmetros do modelo.

Calculando a equação $V(b) = (X^t X)^{-1} \sigma^2$ determinam-se os erros padrões dos parâmetros:

$$V(b) = \begin{bmatrix} \pm 0,29 \\ \pm 0,20 \\ \pm 0,20 \\ \pm 0,35 \\ \pm 0,25 \end{bmatrix}$$

Com isso a equação (57) é modificada para:

$$\hat{y} = \underset{(\pm 0,29)}{\beta_0} + \underset{(\pm 0,20)}{2,9917 X_1} + \underset{(\pm 0,20)}{6,6083 X_2} + \underset{(\pm 0,35)}{15,9250 X_1^2} - \underset{(\pm 0,25)}{6,9125 X_1 X_2} \quad (59)$$

X_1 : concentração de ozônio (mg/L)

X_2 : tempo de contato (min)

Pode-se observar o modelo sem o parâmetro β_{22} apresentou praticamente os mesmos resultados, evidenciando com isso que o parâmetro não era estatisticamente significativo. O modelo da equação (59) apresentou erros padrões dos parâmetros muito menores do que o modelo da equação (56).

Os dois modelos apresentaram uma boa distribuição dos resíduos, e suas médias foram zero. A parcela de variação não explicável (17,5%) é devida à variação dos resultados nos ensaios feitos em duplicata, como indicado pelos desvios padrões apresentados na tabela 20.

Como observado na figura 6 a superfície apresenta duas regiões de maior eficiência. A primeira fica na região de $x_1 = -1$ e $x_2 = +1$, que corresponde à região experimental de concentração de ozônio aplicada de 10 mg O_3 /L com tempo de contato de 30 minutos.

A segunda fica na região de $x_1 = +1$ e $x_2 = (-1, 0, +1)$, que corresponde à região experimental de concentração de ozônio aplicada de 30 mg O_3 /L com tempo de contato variando de 10 a 30 minutos.

O planejamento experimental em conjunto com a metodologia de superfície de resposta mostrou-se uma ferramenta de grande importância na execução da pesquisa, visto que, com um número pequeno de ensaios pode-se prever com um certo grau de confiança o comportamento do fenômeno estudado.

O modelo quadrático apresentou um bom ajuste dos resultados e apresentou também uma boa distribuição dos resíduos, que estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero. Pode-se concluir que o modelo quadrático é adequado para descrever a remoção de DQO pela oxidação com ozônio na

região delimitada pelas concentrações de ozônio e tempos de contato utilizados.

O ajuste do modelo com os resultados experimentais só não foi melhor em decorrência dos desvios padrões observados em alguns ensaios. Essa variação possivelmente é devida às diferenças nas características físicas e químicas do esgoto utilizado.

O processo de ozonização mostrou-se eficiente na remoção da DQO, chegando a alcançar valores de até 50%, tanto no primeiro ensaio como no segundo. Como se pode observar na tabela 20 a DQO do afluente no segundo ensaio foi maior que o dobro da DQO do primeiro ensaio.

Mesmo com esta variação grande nos afluentes, a remoção de DQO por oxidação com ozônio foi semelhante nos dois ensaios.

5.1.3 - ALCALINIDADE

Os valores observados de pH, temperatura, alcalinidade parcial e total no primeiro e no segundo experimento de ozonização podem ser observados nas tabelas 27 e 28 e nas figuras 8 e 9.

Tabela 27 - Alcalinidade e pH no primeiro experimento de ozonização

Ensaio	Dose O ₃	Tempo	pH	Alc. Parcial	Alc. Total	Temperatura
Afluente			6,7	96	174	25,0
1	10	10	6,6	85	163	25,2
2	10	20	6,6	100	183	25,6
3	10	30	6,6	81	161	26,1
4	20	10	6,6	82	159	25,8
5	20	20	6,7	86	164	26,2
6	20	30	6,7	85	162	25,1
7	30	10	6,9	85	159	25,1
8	30	20	6,8	84	161	24,9
9	30	30	6,8	85	160	25,0

Alcalinidade parcial e total (mg CaCO₃/L), temperatura (°C), Dose (mgO₃/L), tempo (min).

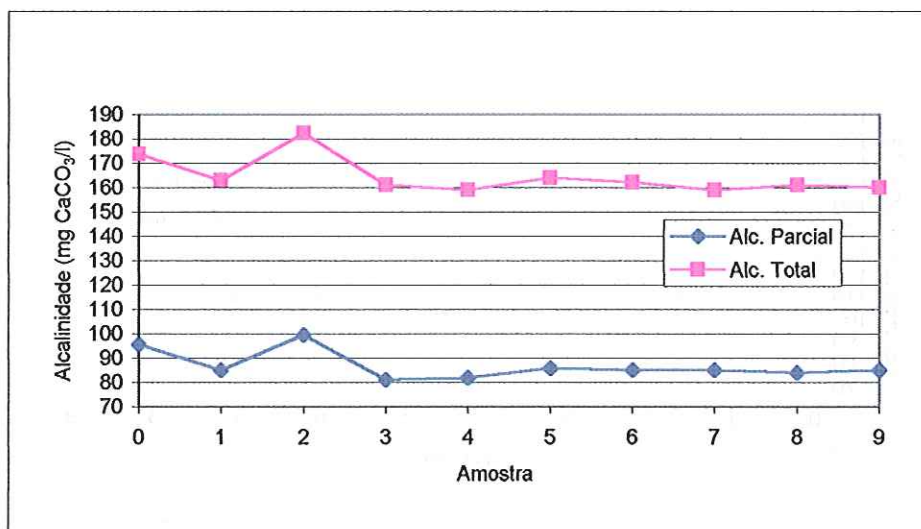


Figura 8 - Variação da alcalinidade do esgoto no 1º experimento de ozonização

No primeiro experimento, os valores de pH ficaram entre 6,6 e 6,8, a temperatura ficou em torno de 25 °C e a alcalinidade total entre 159 e 183 mg CaCO₃/L.

Tabela 28 - Alcalinidade e pH no segundo experimento de ozonização

Amostra	Dose O ₃	Tempo	pH	Alc. Parcial	Alc. Total	Temperatura
Afluente			6,6	102	176	24,4
1	10	10	7,0	103	173	26,0
2	10	20	6,8	115	177	25,9
3	10	30	6,8	106	175	26,7
4	20	10	7,0	113	177	27,1
5	20	20	6,9	107	176	26,5
6	20	30	6,9	109	179	25,0
7	30	10	7,0	107	178	24,7
8	30	20	6,9	119	181	25,1
9	30	30	6,9	106	176	24,5

Alcalinidade parcial e total (mg/L CaCO₃), temperatura (°C), Dose (mgO₃/L), tempo (min).

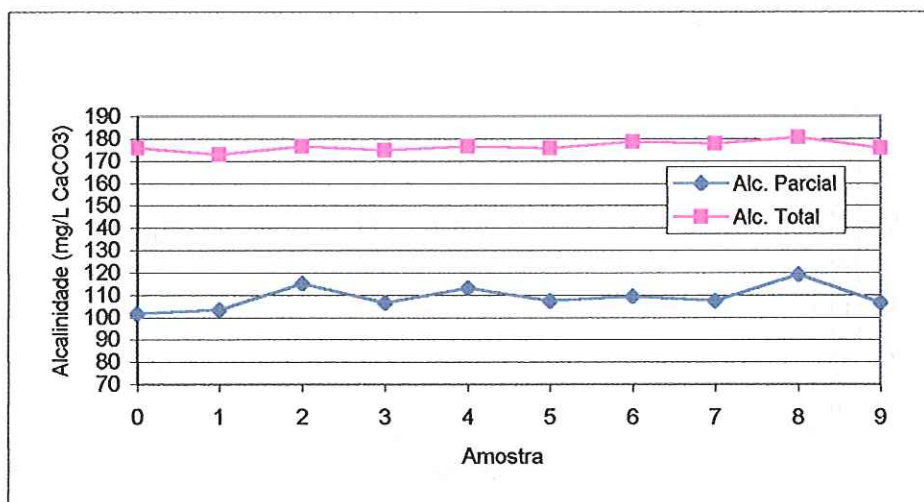


Figura 9 - Variação da alcalinidade do esgoto no 2º experimento de ozonização.

Os resultados do segundo experimento não apresentaram muita diferença em relação ao primeiro. Com o pH em torno de 6,6 e 7,0 e com a alta concentração de alcalinidade (em torno de 170 mg CaCO₃/L), deste modo, dois processos diferentes podem estar ocorrendo: mais ozônio está disponível para as reações diretas (molecular) as quais são seletivas, e menos oxidações induzidas pelo radical OH° ocorrem.

Os valores de pH, temperatura e alcalinidade praticamente não variaram nos dois experimentos de ozonização.

5.1.4 - NITROGÊNIO AMONIACAL

A concentração de nitrogênio amoniacal no esgoto afluente nos dois experimentos podem ser observados na tabela 29 e na figura 10.

Tabela 29 - Concentração de nitrogênio amoniacal nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	Dose (mgO ₃ /L)	Tempo (min)	Exp 1 (mg N-NH ₃ /L)	remoção (%)	Exp 2 (mg N-NH ₃ /L)	remoção (%)	Des. padrão
AFL			37,3		37,3		0,0
1	10	10	31,6	15,4	36,3	2,7	3,4
2	10	20	32,4	13,1	36,5	2,1	2,9
3	10	30	32,4	13,1	35,7	4,4	2,3
4	20	10	31,2	16,5	36,8	1,3	4,0
5	20	20	32,0	14,2	37,0	0,8	3,5
6	20	30	31,4	15,7	36,9	1,2	3,8
7	30	10	32,2	13,6	37,1	0,5	3,5
8	30	20	32,8	12,0	37,1	0,5	3,0
9	30	30	32,5	12,8	36,1	3,3	2,5

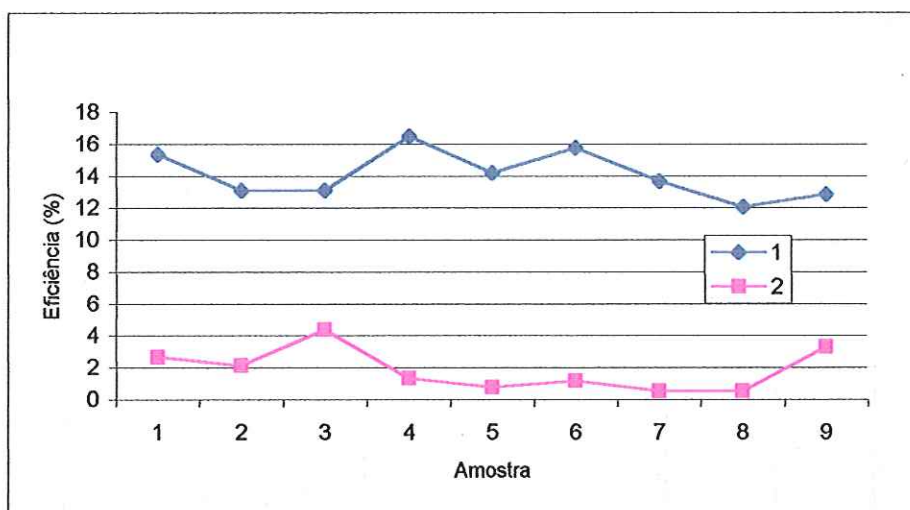


Figura 10 - Eficiência de conversão do N-Amônia em esgoto sanitário oxidado com ozônio - experimentos 1 e 2.

Como pode ser observado na tabela (29), a eficiência de conversão do nitrogênio amoniacal no primeiro experimento foi superior à do segundo experimento. As remoções no primeiro experimento ficaram em torno de 14% enquanto que no segundo experimento ficou em torno de 2%.

No primeiro experimento a DQO do esgoto afluente era de 147,0 mg/L e no segundo experimento de 337,4 mg/L. Como a massa de ozônio transferida foi a mesma nos dois experimentos, é pertinente concluir que no segundo experimento o ozônio foi consumido em maior quantidade para oxidar os compostos mais facilmente oxidáveis em concentração superior a duas vezes à presente no esgoto do primeiro experimento. Portanto, a massa de ozônio disponível para oxidar o nitrogênio amoniacal foi menor no segundo experimento. Outro fator a ser considerado é a menor reatividade do nitrogênio amoniacal, comparada aos compostos orgânicos presentes no esgoto sanitário. Deve-se destacar que a concentração de nitrogênio amoniacal foi semelhante nos dois experimentos.

Pelo que se pode observar na figura 10 a variação de remoção entre as amostras do mesmo experimento não apresentaram muita diferença, demonstrando que para estas correlações experimentais, os valores não apresentaram variação devido à mudança na concentração de ozônio aplicada e no tempo de contato.

5.1.5 – NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL

A concentração de nitrogênio total Kjeldahl no esgoto afluente nos dois experimentos de ozonização podem ser observados na tabela 30 e na figura 11.

Tabela 30 – Concentração de nitrogênio total kjeldahl nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	Dose (mg O ₃ /L)	Tempo (min)	Exp. 1 (mg NTK/L)	remoção (%)	Exp. 2 (mg NTK/L)	remoção (%)	Des. padrão
AFL			39,4		47,5		5,8
1	10	10	31,2	20,8	43,2	9,2	8,5
2	10	20	33,9	13,9	45,9	3,4	8,5
3	10	30	38,3	2,8	44,8	5,7	4,6
4	20	10	38,3	2,8	47,0	1,1	6,2
5	20	20	36,1	8,3	46,5	2,3	7,3
6	20	30	38,8	1,4	45,9	3,4	5,0
7	30	10	38,9	1,1	44,8	5,7	4,2
8	30	20	39,1	0,6	45,4	4,6	4,4
9	30	30	38,8	1,4	39,4	17,2	0,4

Observando a tabela 30, a porcentagem de remoção do nitrogênio total Kjeldahl, no primeiro experimento foi maior nas duas primeiras amostras, onde se aplicou uma dosagem de ozônio igual a 10 mg O₃ /L e variou-se o tempo de contato em 10 e 20 minutos. No segundo experimento a porcentagem de remoção foi maior na região onde se aplicou 30 mg O₃/L e utilizou-se o tempo de contato de 30 minutos.

A concentração afluente do nitrogênio Kjeldahl foi um pouco maior no segundo experimento do que no primeiro. As maiores eficiências encontradas no primeiro experimento foram quando aplicou-se as menores concentrações de ozônio, os menores tempos de contato e as menores vazões de oxigênio. As maiores eficiências encontradas no segundo experimento foram quando se aplicaram as maiores concentrações de ozônio, os maiores tempos de contato e as maiores vazões de oxigênio.

Os dois experimentos apresentaram duas regiões diferentes onde a remoção do nitrogênio total Kjeldahl foi melhor. A remoção do nitrogênio total Kjeldahl apresentou valores de remoção entre 0,6 de 20,8%.

A equação (60) foi a que melhor representou o modelo quadrático.

$$\hat{y} = 3,2166 - 2,1 X_1 + 3,9833 X_1^2 + 4,1625 X_1 X_2 \quad (60)$$

$(\pm 2,00) \quad (\pm 1,41) \quad (\pm 2,45) \quad (\pm 1,73)$

X_1 : concentração de ozônio (mg/L)

X_2 : tempo de contato (min)

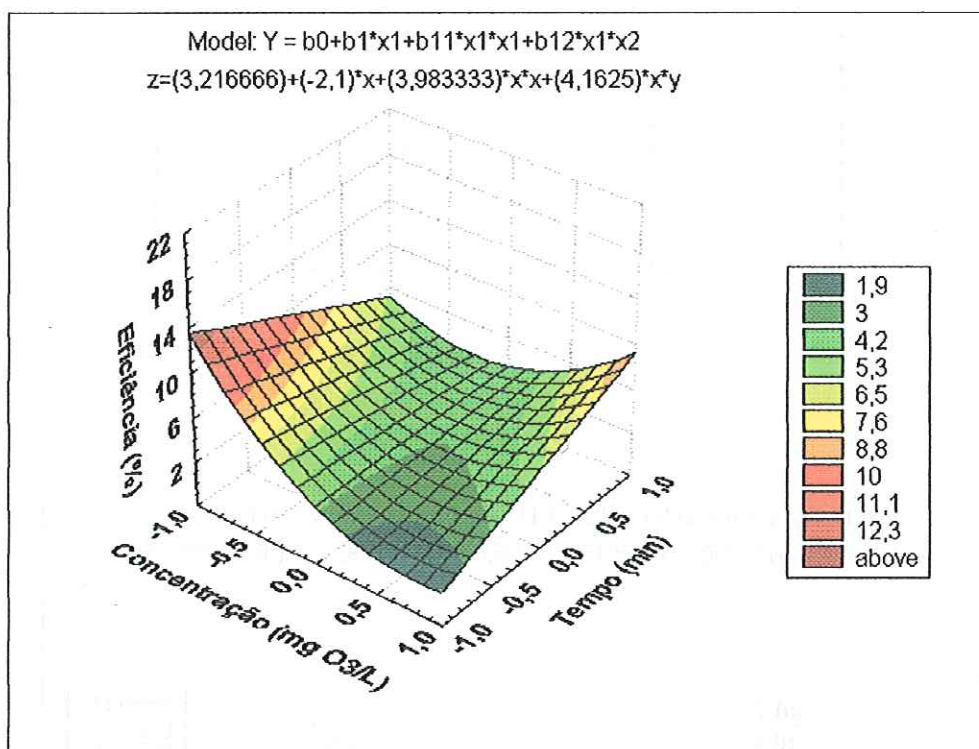


Figura 11 - Eficiência de conversão do nitrogênio total kjeldahl pela oxidação com ozônio - experimentos 1 e 2.

Como pode observar-se na figura 11 têm-se duas regiões onde a remoção de NTK foi mais significativa. A primeira região corresponde à dosagem de 10 mg O_3/L em 10 minutos de contato e a segunda à dosagem de 30 mg O_3/L em 30 minutos. A primeira região apresentou valores de remoção ligeiramente maiores que na segunda região.

5.1.6 – VAZÃO DE OXIGÊNIO

Os valores da vazão de oxigênio nos dois experimentos de ozonização podem ser observados na tabela 31 e na figura 12.

Tabela 31 - Vazão de oxigênio na produção de ozônio nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	Experimento 1	Experimento 2
	(l/h)	(l/h)
1	14	15
2	9	10
3	5	6
4	39	43
5	14	15
6	8	9
7	70	70
8	25	27
9	14	15

Os ensaios em que se utilizou as maiores vazões de oxigênio foram os com o menor tempo de contato, que é de 10 minutos.

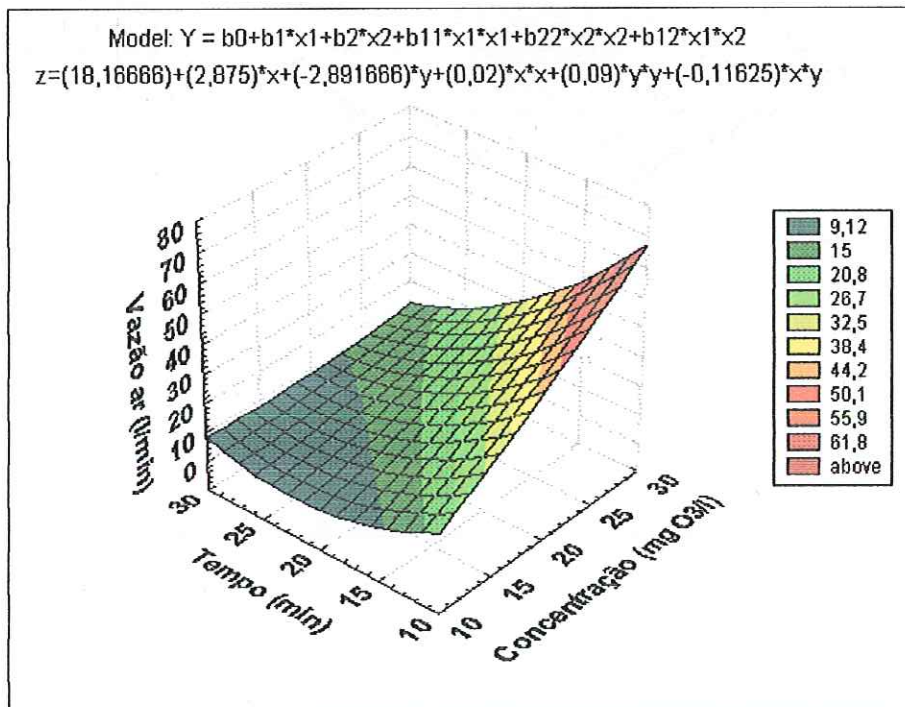


Figura 12 - Vazão de oxigênio em função do tempo de contato e da concentração de ozônio aplicada.

Pode-se observar na figura 12 os maiores valores estiveram na região onde se utilizou o menor tempo de contato. Nesta região os valores aumentam

conforme se aumenta a concentração de ozônio aplicada, até o máximo de 30 mg O₃/L em 10 minutos.

O deslocamento do gás através do líquido (esgoto) promove a mistura e o arraste de substâncias voláteis, por exemplo amônia. Quanto maior a vazão de gás, maior a velocidade ascensional das bolhas e maior a mistura. As reações químicas que ocorrem na coluna de contato podem sofrer interferência dessa mistura e arraste de substâncias voláteis.

5.1.7 – OFF-GAS

Os valores de off-gás nos dois experimentos de ozonização podem ser observados na tabela 32 e na figura 13.

Tabela 32 - Valores de off-gás observadas nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	Experimento 1 (mg O ₃ /L)	Experimento 2 (mg O ₃ /L)
1	0,0	0,0
2	0,0	0,6
3	0,0	0,0
4	0,4	0,0
5	0,0	0,0
6	0,0	1,2
7	4,9	6,5
8	3,7	4,5
9	4,1	0,8

Como pode observar-se na tabela 32 e na figura 13 as maiores concentrações no off-gás foram encontradas nas regiões onde se aplicou as maiores vazões de oxigênio. Quando se aumenta a vazão de ozônio aplicada aumenta-se também o tamanho das bolhas e a velocidade com que o gás passava pelo líquido e com isso diminui-se o tempo de reação do ozônio com o efluente e com isso a eficiência do sistema de aplicação de ozônio.

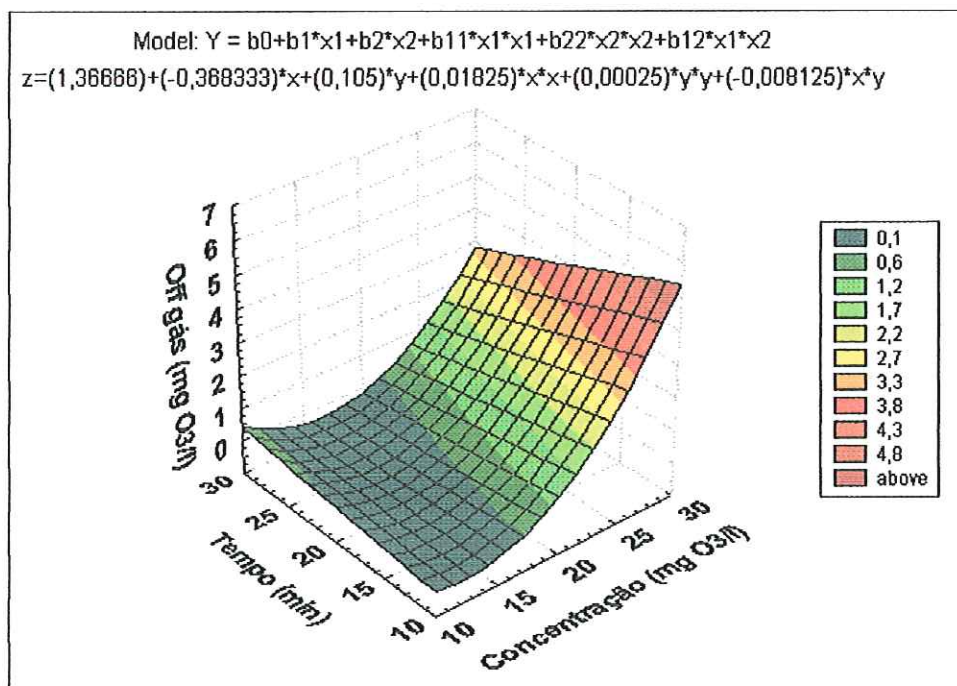


Figura 13 - Variação da concentração de off-gás nos experimentos 1 e 2.

5.1.8 - OZÔNIO RESIDUAL

A concentração de ozônio residual nos dois experimentos de ozonização podem ser observados na tabela 33 e na figura 14

Tabela 33 - Valores de ozônio residual observados nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	Experimento 1 (mg O ₃ /L)	Experimento 2 (mg O ₃ /L)
1	0,25	0,32
2	0,25	0,41
3	0,34	0,35
4	0,21	0,23
5	0,19	0,30
6	0,24	0,33
7	0,19	0,29
8	0,22	0,30
9	0,23	0,26

O ozônio residual apresentou baixos valores, demonstrando com isso que a concentração aplicada de ozônio foi quase que totalmente consumida nas amostras que não apresentaram off-gás.



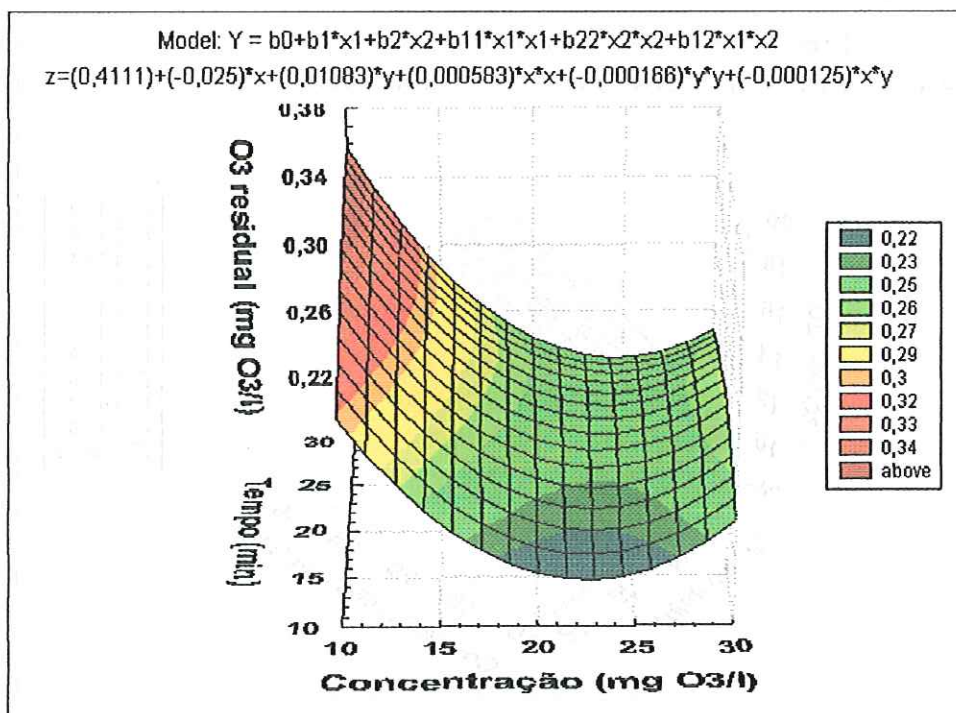


Figura 14 - Variação da concentração do O_3 residual nos experimentos 1 e 2.

Como pode observar-se na figura 14 a região que apresentou as maiores concentrações de ozônio residual foi a região onde se aplicou a menor concentração de ozônio.

5.1.9 - OXIGÊNIO DISSOLVIDO

A concentração de oxigênio dissolvido nos dois experimentos de ozonização podem ser observadas na tabela 34 e na figura 15.

Tabela 34 - Valores de OD observados nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	Exp. 1 (mg O_2 /L)	Exp. 2 (mg O_2 /L)	Média (mg O_2 /L)	Des. padrão
Afluente	1,0	2,4	1,7	1,0
1	9,7	10,1	9,9	0,3
2	10,7	11,0	10,8	0,2
3	8,7	9,6	9,1	0,7
4	14,5	14,1	14,3	0,3
5	12,4	13,8	13,1	1,0
6	12,6	14,5	13,5	1,3
7	15,1	17,9	16,5	2,0
8	15,2	17,0	16,1	1,3
9	15,4	15,7	15,6	0,3

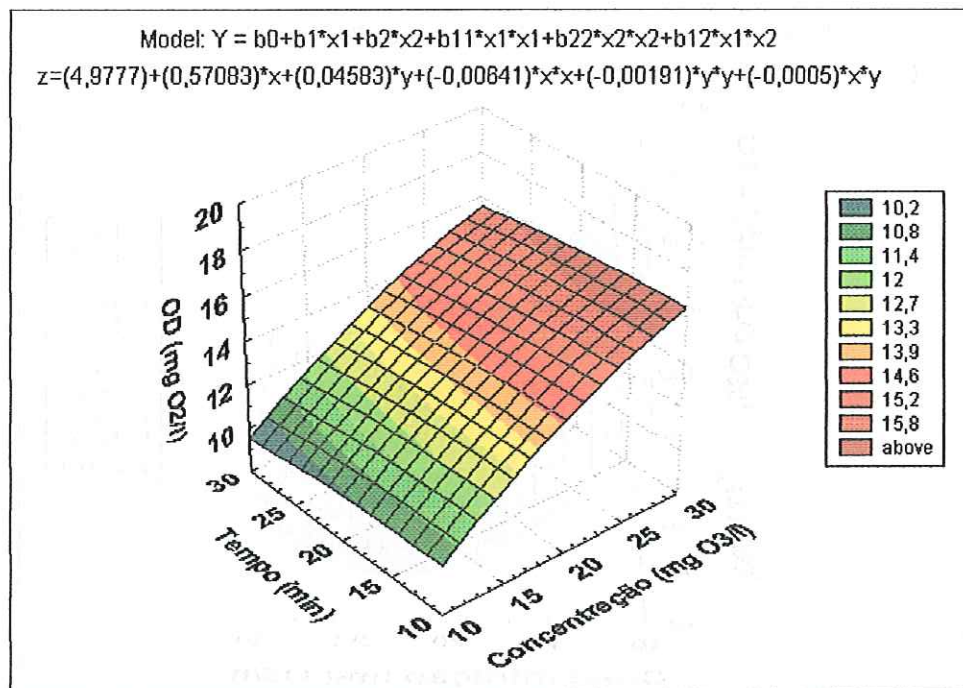


Figura 15 - Variação da concentração de OD nos experimentos 1 e 2.

Conforme a concentração de ozônio aplicada aumenta, a concentração de oxigênio dissolvido no efluente também aumenta. Esta mesma variação não ocorre com relação ao tempo de contato, quando se avalia as regiões onde se tem a mesma concentração aplicada de ozônio (figura 15).

Os valores de oxigênio dissolvido foram lidos imediatamente após os ensaios com uso de eletrodo para OD (equipamento marca HORIBA). Como observado, os valores de oxigênio dissolvido ultrapassaram a concentração de saturação chegando a 17,9 mg O₂/L na amostra 7, quando se utilizou as maiores vazões de ozônio.

Uma explicação seria a utilização de oxigênio puro na produção de ozônio e a relação de conversão para ozônio que é de 6 a 8 %. Com isso quando se aplica ozônio na amostra ao mesmo tempo está se aplicando uma concentração muito maior de O₂.

A grande quantidade de oxigênio dissolvido é interessante, visto que, no tratamento seguinte com biofiltro aerado submerso, poderá haver a necessidade de ter que adicionar quantidades menores de oxigênio no processo.

5.1.10 - SULFETO

As concentrações de sulfeto nos dois experimentos de ozonização podem ser observados na tabela 35 e na figura 16.

Tabela 35 - Concentração de sulfeto observadas nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	Exp. 1 (mg S ² /L)	remoção (%)	Exp. 2 (mg S ² /L)	remoção (%)	Des. padrão
Afluente	0,104		0,107		
1	0,100	3,8	0,092	14,0	0,006
2	0,097	6,7	0,100	6,5	0,002
3	0,102	1,9	0,070	34,6	0,023
4	0,076	26,9	0,069	35,5	0,005
5	0,074	28,8	0,077	28,0	0,002
6	0,061	41,3	0,071	33,6	0,007
7	0,052	50,0	0,070	34,6	0,013
8	0,054	48,1	0,076	29,0	0,016
9	0,052	50,0	0,066	38,3	0,010

Em todas as amostras os sulfetos ocorreram em baixas concentrações. A eficiência de remoção de sulfeto aumenta com o aumento na dosagem de ozônio aplicado e do tempo de contato. A maior porcentagem de remoção foi de 50% e ocorreu na região onde se aplicou a maior dosagem de ozônio (figura 16).

Esta mesma variação não ocorre com relação ao tempo de contato, quando se analisa as regiões onde se tem a mesma concentração aplicada, com isso pode-se dizer que o tempo de contato não influenciou a remoção de sulfeto e sim a concentração de ozônio aplicado.

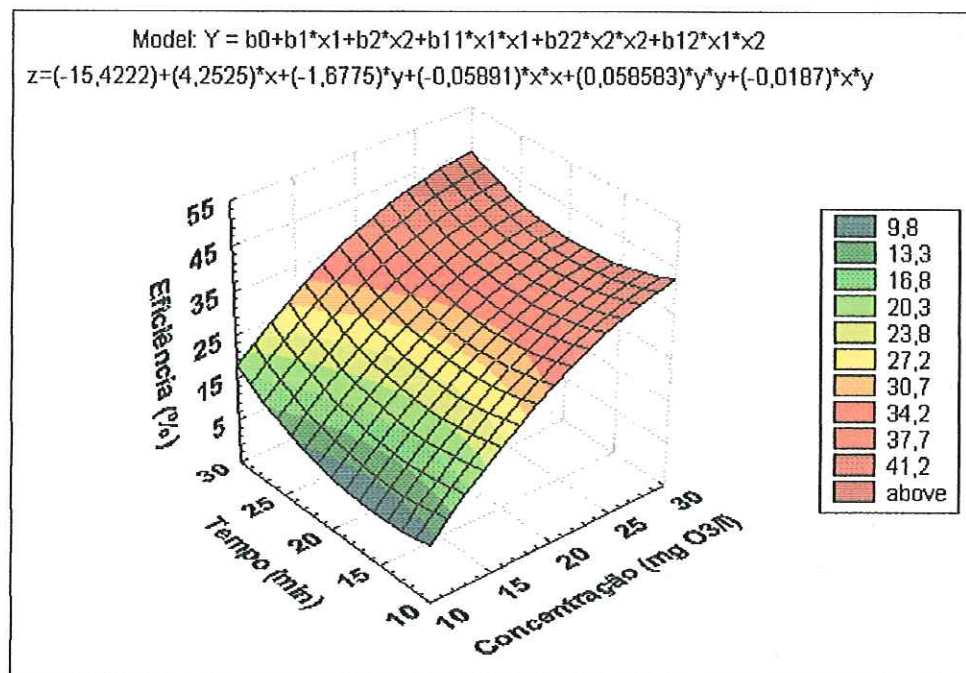


Figura 16 - Variação da eficiência remoção de sulfeto nos experimentos 1 e 2.

5.1.11 – SÓLIDOS

5.1.11.1 – SÓLIDOS TOTAIS

Pode-se observar na tabela 36 e nas figuras 17, 18 e 19 a variação na remoção de sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos respectivamente.

Tabela 36 – Concentração e eficiência de remoção de sólidos totais nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	1º Experimento			2º Experimento		
	ST (%)	STV (%)	STF (%)	ST (%)	STV (%)	STF (%)
Afl. (mg/L)	343,8	213,2	130,6	410,0	282,9	127,1
1	9,8	35,4	-31,9	4,5	11,5	-11,1
2	4,7	11,2	-5,8	19,2	40,3	-27,8
3	8,4	23,2	-15,8	27,2	44,9	-12,4
4	16,6	16,5	16,8	3,7	2,6	6,2
5	7,0	32,5	-34,7	6,8	29,8	-44,3
6	12,8	12,9	12,6	8,5	10,2	4,8
7	12,9	-5,3	42,6	7,0	-21,5	70,4
8	13,9	27,9	-8,9	10,8	16,0	-0,9
9	20,1	40,7	-13,5	14,1	26,9	-14,2

ST : Sólidos Totais; STV : Sólidos Totais Voláteis; STF: Sólidos Totais Fixos.

Com relação à concentração de sólidos totais e sólidos totais voláteis, pode-se afirmar que as concentrações afluentes estiveram ligeiramente superiores no segundo experimento que no primeiro e a porção volátil também foi ligeiramente superior no segundo experimento. Mas as eficiências de remoção foram maiores no primeiro experimento que no segundo. O segundo experimento só teve eficiências de remoção maiores de ST e STV quando se aplicou 10 mg/L O₃ com 20 e 30 minutos de tempo de contato.

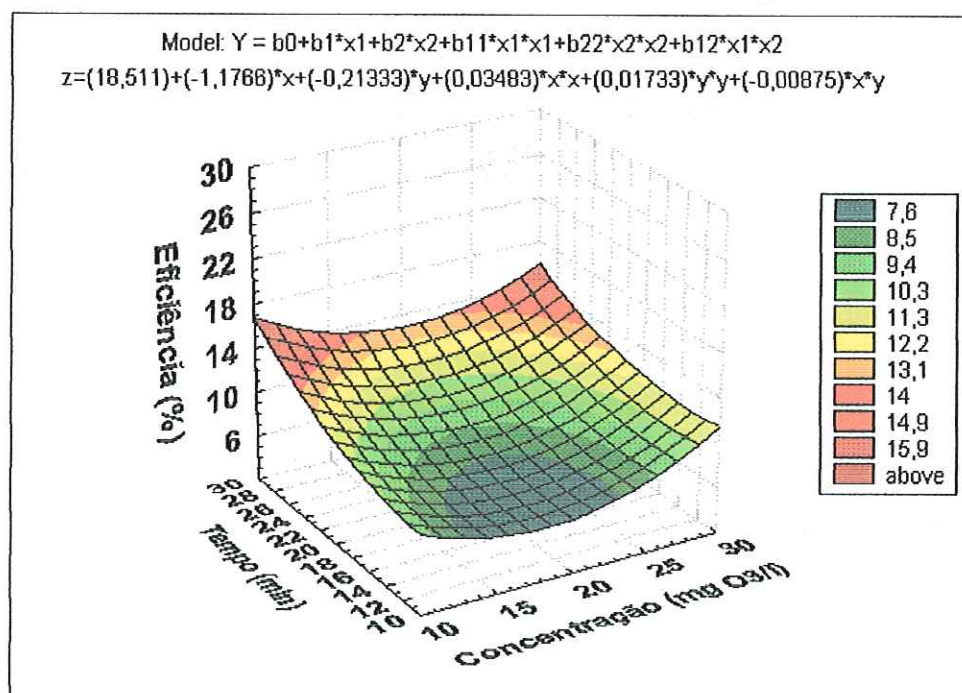


Figura 17 - Variação da eficiência de remoção de ST nos experimentos 1 e 2.

Pode-se observar na figura 17 a região que apresentou as maiores eficiências de remoção de sólidos totais foi aquela na qual utilizou-se os maiores tempos de contato independentemente da concentração de ozônio aplicada. As maiores eficiências de remoção foram da ordem de 16%.

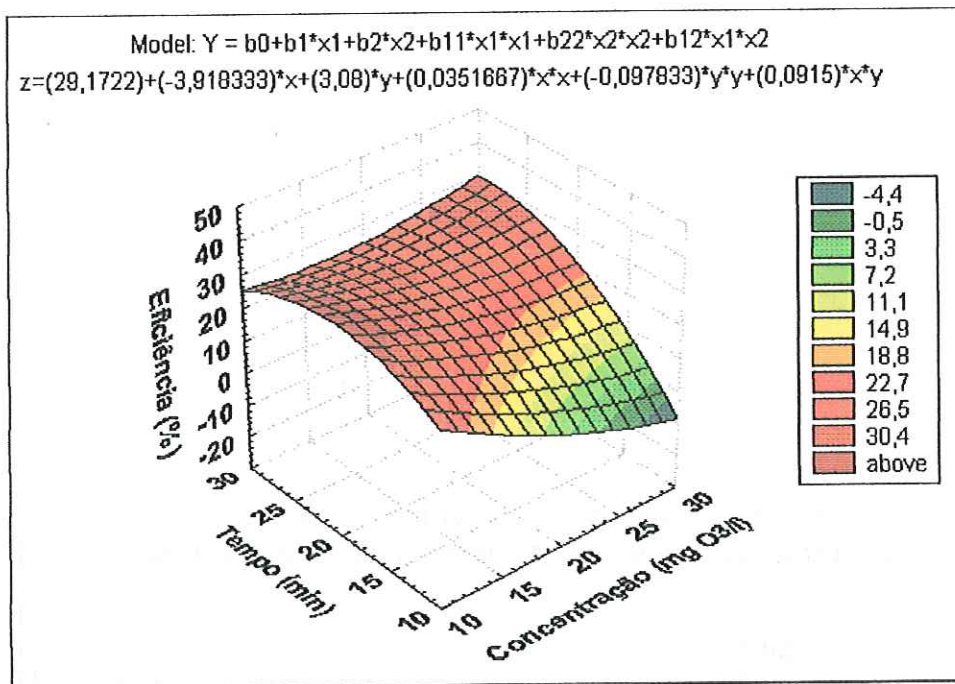


Figura 18 - Variação da eficiência de remoção de STV nos experimentos 1 e 2.

Como pode ser observado na figura 18, a região que apresentou as maiores eficiências de remoção de sólidos totais voláteis foi a região onde se utilizou os maiores tempos de contato. Na região com menor tempo de contato os melhores resultados foram encontrados onde se aplicou a menor concentração de ozônio.

Conforme se aumentou a concentração de ozônio aplicado para o tempo de contato de 10 minutos, menores foram as eficiências de remoção dos sólidos totais voláteis. As maiores eficiências de remoção dos sólidos totais voláteis ocorreram nas regiões em que foram aplicadas as menores vazões de oxigênio e por conseguinte a região de menor formação de 'off-gás'.

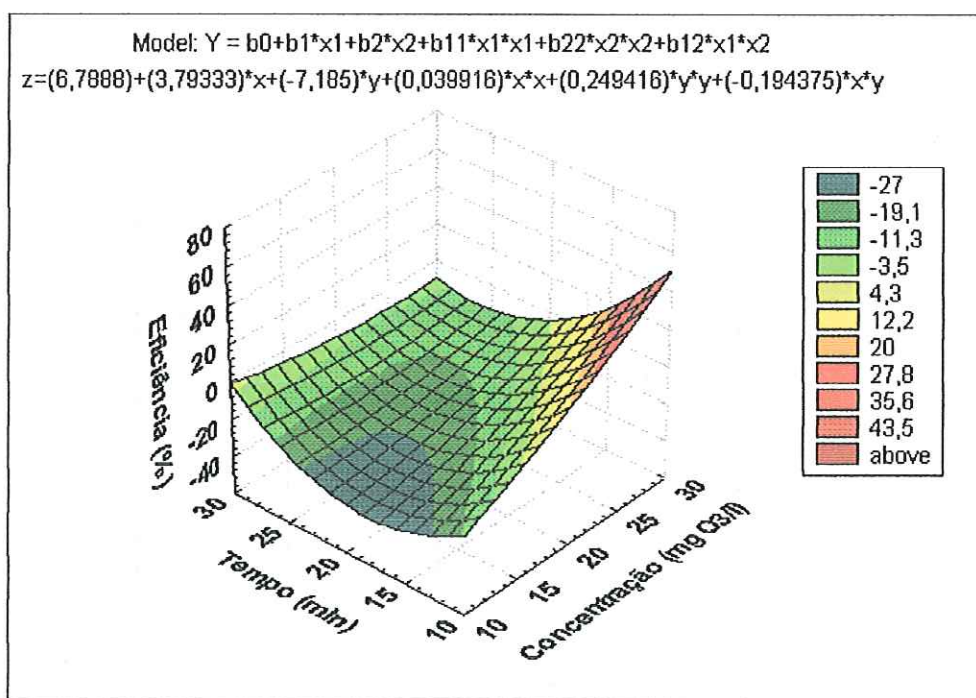


Figura 19 - Variação da eficiência de remoção de STF nos experimentos 1 e 2.

Como pode ser observado na figura 19 a região que apresentou a maior eficiência de remoção de sólidos totais fixos foi a região onde se aplicou a maior concentração de ozônio e o menor tempo de contato.

A região de maior eficiência na remoção dos sólidos totais fixos foi justamente à região que apresentou a menor eficiência na remoção dos sólidos totais voláteis. As maiores eficiências de remoção dos sólidos totais fixos ocorreram nas regiões onde, aplicaram-se as maiores vazões de ozônio e por conseguinte a região de maior formação de 'off-gás'.

5.1.11.2 – SÓLIDOS SUSPENSOS.

Pode-se observar na tabela 37 e nas figuras 20, 21 e 22 a variação na remoção de sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos fixos respectivamente.

Tabela 37 – Concentração e eficiência de remoção de sólidos suspensos nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	1º Experimento			2º Experimento		
	SST (%)	SSV (%)	SSF (%)	SST (%)	SSV (%)	SSF (%)
Afl. (mg/L)	92,4	62,8	29,6	82,0	74,8	7,2
1	13,9	12,7	16,2	15,6	17,1	0,0
2	6,9	3,8	13,5	9,3	9,6	5,6
3	19,9	16,6	27,0	25,0	19,3	84,7
4	32,9	28,7	41,9	29,8	29,4	33,3
5	22,5	19,1	29,7	22,9	23,5	16,7
6	29,4	32,6	22,6	36,8	36,4	41,7
7	51,5	48,4	58,1	33,2	33,2	33,3
8	51,9	51,0	54,1	6,8	6,4	11,1
9	44,2	43,9	44,6	12,2	11,8	16,7

SST: Sólidos Suspensos Totais; SSV: Sólidos Suspensos Voláteis; SSF: Sólidos Suspensos Fixos.

O afluente do primeiro experimento apresentou maior concentração de sólidos suspensos, sendo que, 68% são de sólidos voláteis e 32% são de fixos. Já o afluente do segundo experimento tem 91% dos sólidos suspensos na forma volátil.

A remoção dos sólidos suspensos totais foi ligeiramente superior na maioria das amostras do segundo experimento, mas a eficiência foi maior no primeiro experimento nas amostras onde se aplicou as maiores concentrações de ozônio e as maiores vazões de oxigênio. Esta região foi também a que apresentou as maiores eficiências na remoção dos sólidos suspensos totais chegando a valores de 50%. Este comportamento também se repete com relação aos sólidos suspensos na forma volátil e fixa.

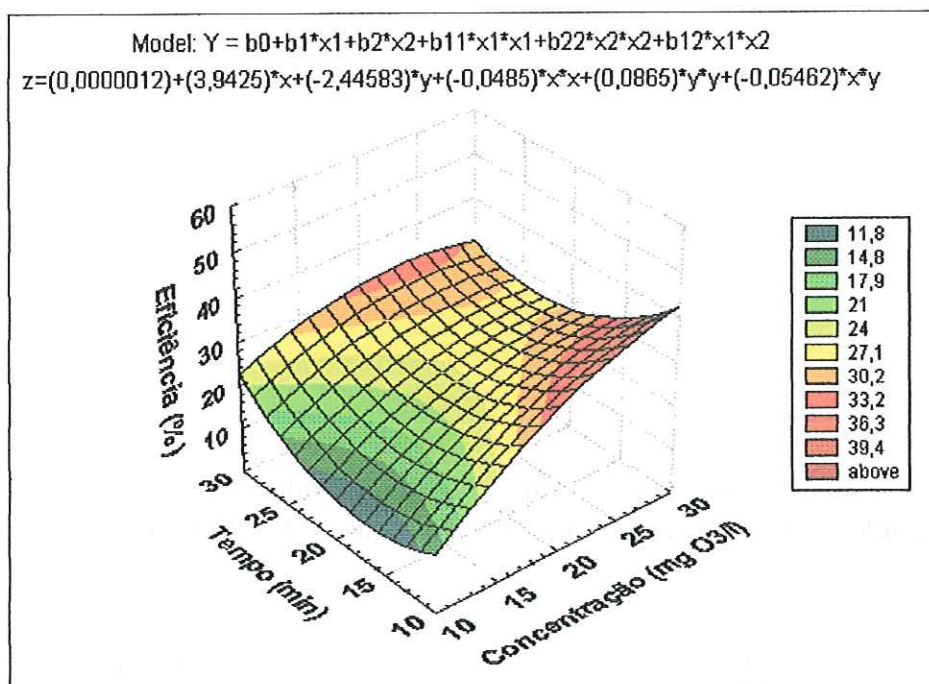


Figura 20 - Variação da eficiência de remoção de SST nos experimentos 1 e 2.

Pode-se observar na figura 20 a região onde ocorreu as maiores remoções dos sólidos suspensos totais foi onde aplicou-se as maiores concentrações de ozônio nos tempos de contato de 10 e 30 minutos.

As maiores remoções de SST foram da ordem de 40% e foram obtidas quando se aplicou a maior dosagem de ozônio no menor tempo de contato.

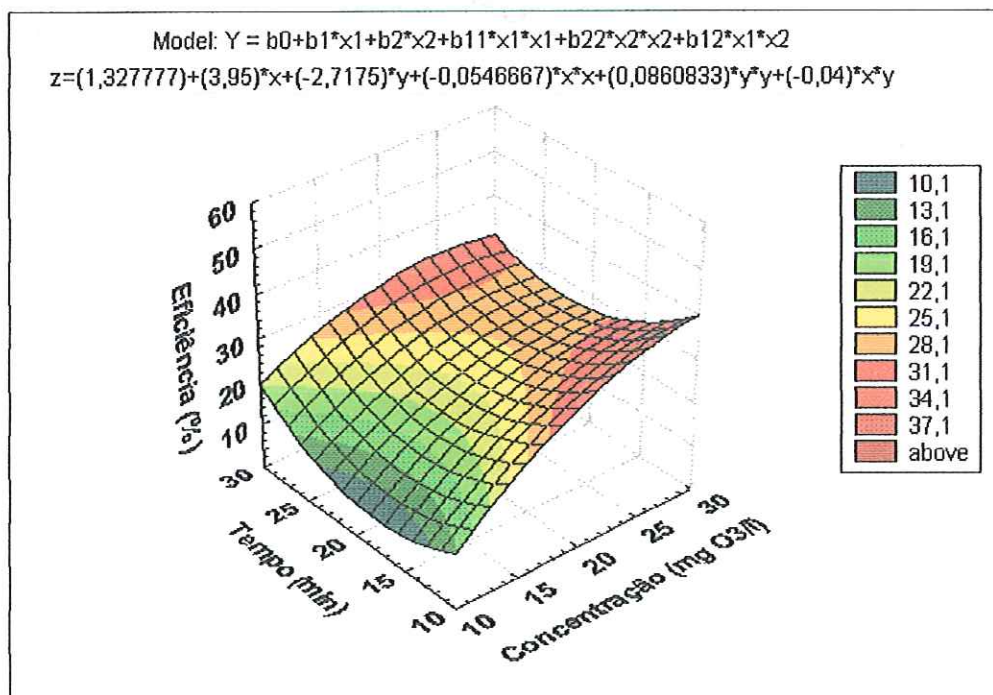


Figura 21 - Variação da eficiência de remoção de SSV nos experimentos 1 e 2.

Como se pode observar na figura 21 a região onde ocorreu as maiores remoções dos sólidos suspensos voláteis foi a região onde se aplicou as maiores concentrações de ozônio nos tempos de contato de 10 e 30 minutos.

As maiores remoções de SSV foram da ordem de 40% e foram obtidos quando se aplicou a maior dosagem de ozônio no menor tempo de contato. Os sólidos suspensos voláteis tiveram um comportamento muito parecido com os sólidos suspensos totais.

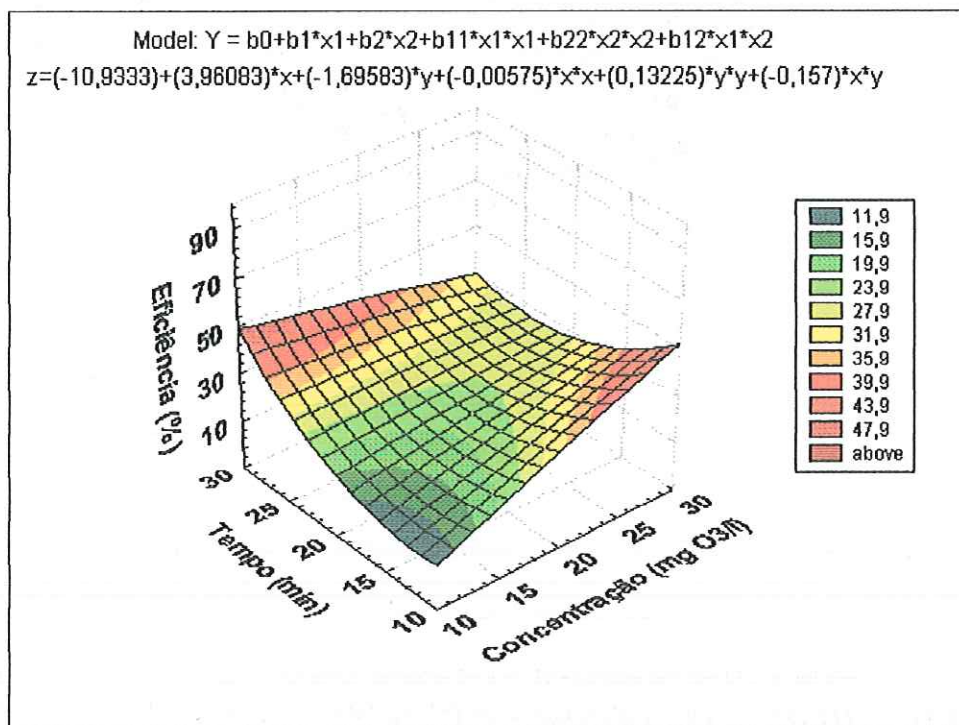


Figura 22 - Variação da eficiência de remoção de SSV nos experimentos 1 e 2.

Pode-se observar na figura 22 a região onde ocorreu as maiores remoções dos sólidos suspensos fixos foi onde aplicou-se a menor concentrações de ozônio no tempos de contato de 30 minutos e onde aplicou-se a maior concentrações de ozônio no tempos de contato de 10 minutos, que são as regiões que apresentaram as maiores remoções de DQO. As maiores remoções de SSV foram da ordem de 50%.

5.1.1.1.3 – SÓLIDOS DISSOLVIDOS

Pode-se observar na tabela 38 e nas figuras 23, 24 e 25 a variação na remoção de sólidos dissolvidos totais, sólidos dissolvidos voláteis e sólidos dissolvidos fixos respectivamente.

Tabela 38 - Concentração e eficiência de remoção de sólidos dissolvidos nos experimentos 1 e 2.

Ensaio	1º Experimento			2º Experimento		
	SDT (mg/L)	SDV (mg/L)	SDF (mg/L)	SDT (mg/L)	SDV (mg/L)	SDF (mg/L)
Afl. (mg/L)	251,4	150,4	101,0	328,0	208,1	119,9
1	8,4	44,8	-45,9	1,7	9,5	-11,8
2	3,9	14,2	-11,5	21,6	51,3	-29,8
3	4,1	25,9	-28,3	27,7	54,2	-18,2
4	10,7	11,4	9,5	-2,8	-7,1	4,6
5	1,3	38,1	-53,6	2,8	32,1	-48,0
6	6,7	4,7	9,6	1,5	0,8	2,6
7	-1,3	-27,7	38,1	0,4	-41,2	72,6
8	-0,1	18,2	-27,3	11,8	19,5	-1,6
9	11,3	39,4	-30,5	14,6	32,3	-16,1

SDT: Sólidos Dissolvidos Totais; SDV: Sólidos Dissolvidos Voláteis; SDF: Sólidos Dissolvidos Fixos.

A concentração de sólidos dissolvidos totais no afluente foi um pouco maior no segundo experimento e a parcela volátil ficou em torno de 60% e a fixa de 40%.

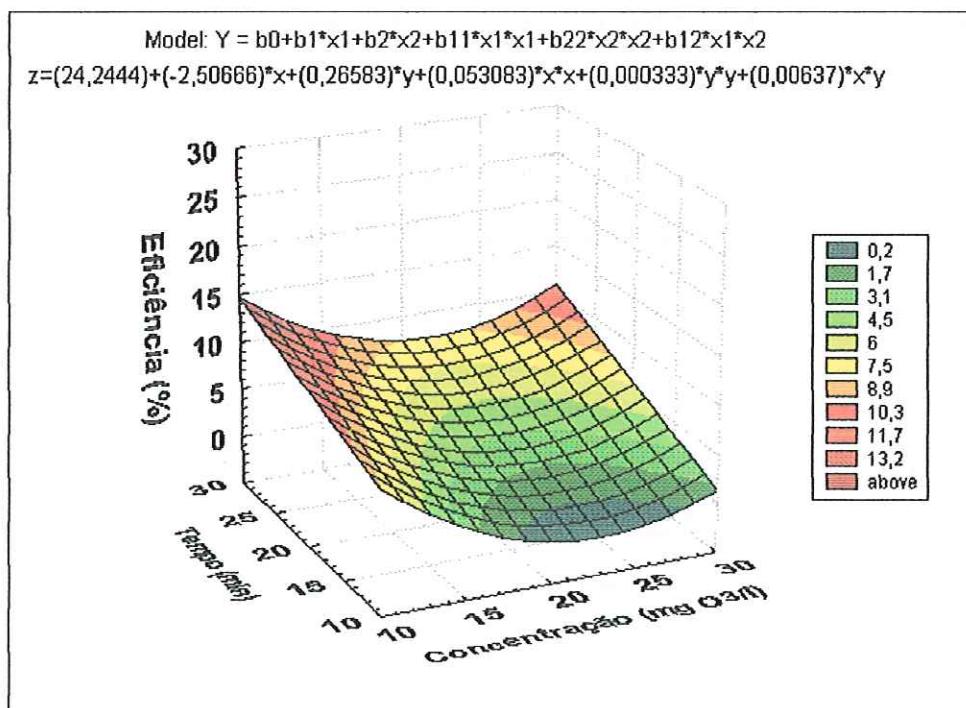


Figura 23 - Variação da eficiência de remoção de SDT nos experimentos 1 e 2.

Pode-se observar na figura 23 a região onde ocorreu as maiores remoções dos sólidos dissolvidos totais foi onde aplicou-se a menor e a maior concentrações de ozônio no tempos de contato de 30 minutos.

As maiores remoções de SDT foram da ordem de 15% e foram obtidas quando se aplicou a menor dosagem de ozônio no maior tempo de contato.

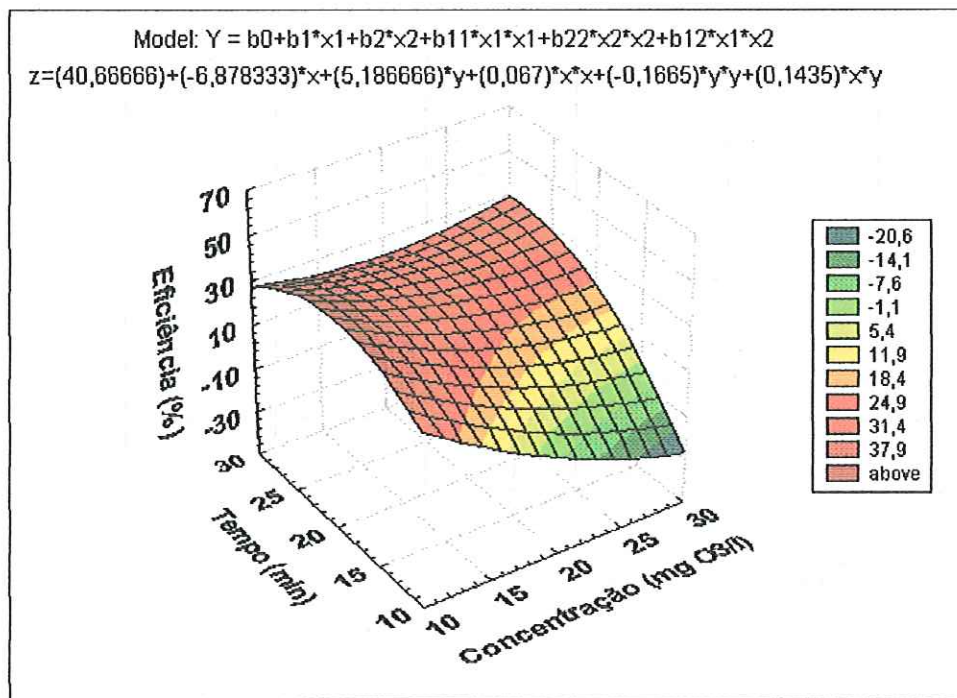


Figura 24 - Variação da eficiência de remoção de SDV nos experimentos 1 e 2.

Como se pode observar na figura 24 a região que apresentou as maiores eficiências de remoção de sólidos dissolvidos voláteis foi a região onde se utilizou os maiores tempos de contato. Na região com menor tempo de contato os melhores resultados foram encontrados onde se aplicou a menor concentração de ozônio.

Conforme se aumentou a concentração de ozônio aplicado para o tempo de contato de 10 minutos, menores são as eficiências de remoção dos sólidos dissolvidos voláteis. Os sólidos dissolvidos voláteis tiveram um comportamento parecido com os sólidos totais voláteis.

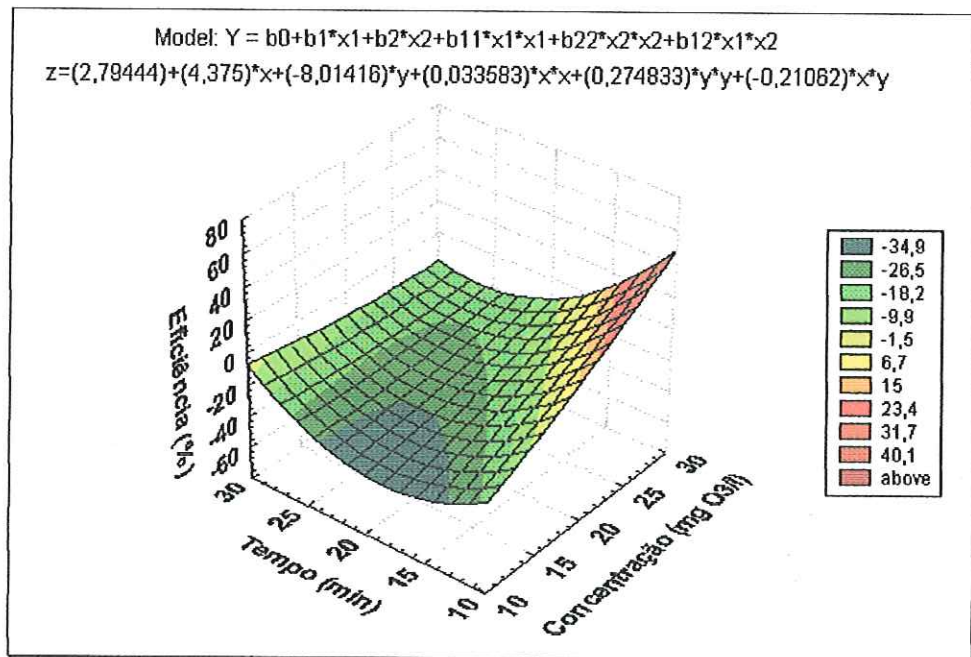


Figura 25 - Variação da eficiência de remoção de SDF nos experimentos 1 e 2.

Pode-se observar na figura 25 a região que apresentou a maior eficiência de remoção de sólidos dissolvidos fixos foi a região onde aplicou-se a maior concentração de ozônio e o menor tempo de contato.

A região de maior eficiência na remoção dos sólidos dissolvidos fixos foi justamente à região que apresentou a menor eficiência na remoção dos sólidos totais voláteis. Os sólidos dissolvidos fixos tiveram um comportamento muito parecido com os sólidos totais fixos.

O afluente apresentou concentração alta de sólidos, sendo que a maior parcela destes sólidos está presente na forma dissolvida. Os sólidos, tanto na forma suspensa como na dissolvida, apresentaram uma parcela volátil maior que a fixa.

Concentrações maiores de sólidos no afluente interferem nas reações do ozônio. Todavia, como a maior parcela está na forma dissolvida e praticamente metade desta parcela é volátil, possivelmente haverá boa remoção no processo combinado ozônio - biofiltro aerado submerso.

5.1.12 – CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

O coeficiente de correlação mede a relação entre duas ou mais variáveis. O coeficiente de correlação é adimensional e pode variar de -1,00 a +1,00. O valor -1,00 representa a correlação negativa perfeita enquanto o valor de +1,00 representa a correlação positiva perfeita. O valor 0,00 representa a falta de correlação. O sinal negativo indica que as variáveis são inversamente proporcionais e os valores positivos indicam que as variáveis são diretamente proporcionais. Para análise dos resultados foi usado o coeficiente de correlação de Pearson (r), também chamado de correlação linear ou correlação do momento do produto. O valor de r é calculado por meio da seguinte expressão:

$$r = \frac{n(\sum X) - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{\frac{[n\sum X^2 - (\sum X)^2]}{n\sum Y^2 - (\sum Y)^2}}} \quad (60)$$

n : número de variáveis

X : conjunto de dados da variável 1

Y : conjunto de dados da variável 2

A correlação de Pearson determina a extensão a qual as duas variáveis são proporcionais uma à outra. O valor de correlação não depende da unidade da variável. A correlação será elevada se as variáveis puderem ser relacionadas por uma reta. Essa reta é conhecida como reta de regressão ou reta de mínimos quadrados porque é determinada de modo que a soma das distâncias quadradas de todos os valores das variáveis seja o menor possível. As correlações podem ser observadas na tabela 39.

Tabela 39 – Correlações de Pearson (r) entre as variáveis analisadas.

PARÂMETRO	CORRELAÇÃO DIRETA	CORRELAÇÃO INVERSA
Conc. ozônio	Off-gás(0,77), Qo ₂ (0,56), OD(0,94), sulfeto(0,81), SST(0,54), SSV(0,57)	O ₃ residual (0,52)
Tempo	STV (0,49)	Qo ₂ (0,67)
DQO	Off-gás (0,48)	
pH	OD (0,52)	N-Amoniacal (0,8)
Alcalinidade	N-Amon (0,76), SST (0,57), SSV (0,54)	O ₃ residual (0,60)
N-Amoniacal	Alcalinidade (0,76)	pH (0,80), O ₃ residual (0,55)
NTK		Sulfeto (0,47), SST (0,61), SSV (0,62)
Ozônio residual	SDT (0,62)	Concen.O ₃ (0,52), Alcal.(0,60), N-Amon.(0,55), sulfeto (0,54), SST (0,61), SSV (0,63)
Off-gás	Concen.O ₃ (0,77), DQO (0,48), Qo ₂ (0,68), OD (0,75), sulfeto (0,53), STF (0,65), SST (0,49), SSV (0,53), SDT (0,62)	SDV (0,53)
vazão oxigênio	Concen.O ₃ (0,56), OD (0,62), offgás (0,68), STF (0,80), SST (0,47), SDF (0,77)	Tempo(0,67), STV(0,75), SDV (0,79)
OD	Concen.O ₃ (0,94), pH (0,52), offgás (0,75), Qo ₂ (0,62), sulfeto (0,71), STF (0,54), SDF (0,53)	SDV (0,52)
Sulfeto	Concen.O ₃ (0,81), offgás (0,53), OD (0,71), SST (0,75), SSV (0,77), SSF (0,59)	NTK (0,47), O ₃ resid (0,54)
ST	STV (0,57), SSF (0,56), SDT (0,82), SDV (0,48)	
STV	Tempo(0,49), ST (0,57), SDT (0,64), SDV (0,98)	Qo ₂ (0,75), STF(0,85),SDF (0,87)
STF	offgás (0,65), Qo ₂ (0,80), OD (0,54), SDF (0,98)	STV(0,85), SDV(0,88)
SST	Concen.O ₃ (0,54), Alcalin.(0,57), offgás (0,49), Qo ₂ (0,47), sulfeto (0,75), SSV (0,99), SSF (0,70)	NTK (0,61), O ₃ resid (0,61)
SSV	Concen.O ₃ (0,57), Alcalin.(0,54), offgás (0,50), sulfeto (0,77), SST (0,99), SSF (0,61)	NTK (0,62), O ₃ resid (0,63)
SSF	sulfeto (0,59), ST (0,56), SST (0,70), SSV (0,61)	
SDT	O ₃ residual (0,62), ST (0,82), STV (0,64), SDV (0,68)	
SDV	ST (0,48), STV (0,98), SDT (0,68)	offgás (0,53), Qo ₂ (0,79), OD (0,52), STF (0,88), SDF (0,88)
SDF	offgás (0,59), Qo ₂ (0,77), OD (0,53), STF (0,98)	STV (0,87), SDV (0,88)

Obs: os valores entre parêntese são os coeficientes de correlação de Pearson (r)

Com relação aos resultados de correlação apresentados na tabela 39 pode-se concluir que:

Quando se aumenta a concentração de ozônio aplicada aumentam-se também a concentração de off-gás, a vazão de oxigênio e a concentração de oxigênio dissolvido e a remoção de sulfeto, sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis. Conforme se aumenta a dose de ozônio diminui a concentração do ozônio residual.

Quando o tempo de contato do ozônio com o efluente aumenta a vazão de oxigênio diminui e a remoção de sólidos totais voláteis aumenta.

Com o aumento da remoção de DQO aumenta a concentração de ozônio no off-gás. Conforme aumenta o pH aumenta a concentração de oxigênio dissolvido e diminui a remoção de nitrogênio amoniacal.

Com a diminuição da alcalinidade aumenta a remoção de nitrogênio amoniacal, de sólidos suspensos totais e de sólidos suspensos voláteis e diminui a concentração de ozônio residual.

Conforme aumenta a remoção de nitrogênio amoniacal diminui a alcalinidade e aumenta a do pH e do ozônio residual.

Conforme aumenta a remoção do NTK diminui a remoção de sulfeto, sólidos suspensos totais e voláteis.

Com relação ao ozônio residual pode-se afirmar que ele tem correlação direta com os sólidos dissolvidos totais e inversa com relação à concentração de ozônio aplicada e da remoção da alcalinidade, nitrogênio amoniacal, sulfeto, sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis.

As maiores concentrações de oxigênio dissolvido e ozônio no off-gás foram encontradas quando se aplicou as maiores vazões e concentrações de ozônio.

As maiores vazões de oxigênio foram utilizadas quando se necessitou de altas dosagens de ozônio para pequenos tempos de contato. Com as maiores vazões de ozônio foram encontrados os maiores valores de oxigênio dissolvido e as maiores concentrações de ozônio na parcela pertencente ao off-gás.

As maiores remoções de sulfeto foram encontradas quando se aplicou as maiores doses de ozônio, para as quais ocorrem as maiores concentrações de

oxigênio dissolvido e de ozônio no off-gás. Conforme aumenta a eficiência de remoção de sulfeto também aumenta a remoção dos sólidos suspensos totais, voláteis e fixos e diminui a remoção de NTK e a concentração de ozônio na forma residual.

A remoção de sólidos totais teve um comportamento parecido ao dos sólidos totais voláteis, sólidos suspensos fixos, sólidos dissolvidos totais e voláteis.

As maiores remoções de sólidos totais voláteis foram encontradas quando se utilizou as menores vazões de oxigênio e os maiores tempos de contato.

Os maiores valores de remoção dos sólidos totais fixos foram alcançados quando se aplicou as maiores vazões de ozônio e produziu-se os maiores valores de oxigênio dissolvido e de ozônio no off-gás.

As maiores remoções de sólidos suspensos totais e voláteis foram obtidas quando se aplicou as maiores doses de ozônio e houve as maiores remoções da alcalinidade, sulfeto e sólidos suspensos fixos.

Com relação aos sólidos dissolvidos a parcela volátil apresentou maiores remoções quando utilizou as menores vazões de ozônio e, por conseguinte, com os menores valores de oxigênio dissolvido e de ozônio no off-gás. Mas a parcela fixa apresentou os melhores resultados de remoção quando se aplicou as maiores vazões de oxigênio.

Pode-se observar nas figuras 26 e 27 a região que apresentou a maior concentração de oxigênio dissolvido foi a região onde aplicou-se a maior concentração de ozônio e a região que apresentou maior concentração no off-gás. Nos dois gráficos a concentração de oxigênio dissolvido sofreu pouca interferência da vazão de oxigênio.

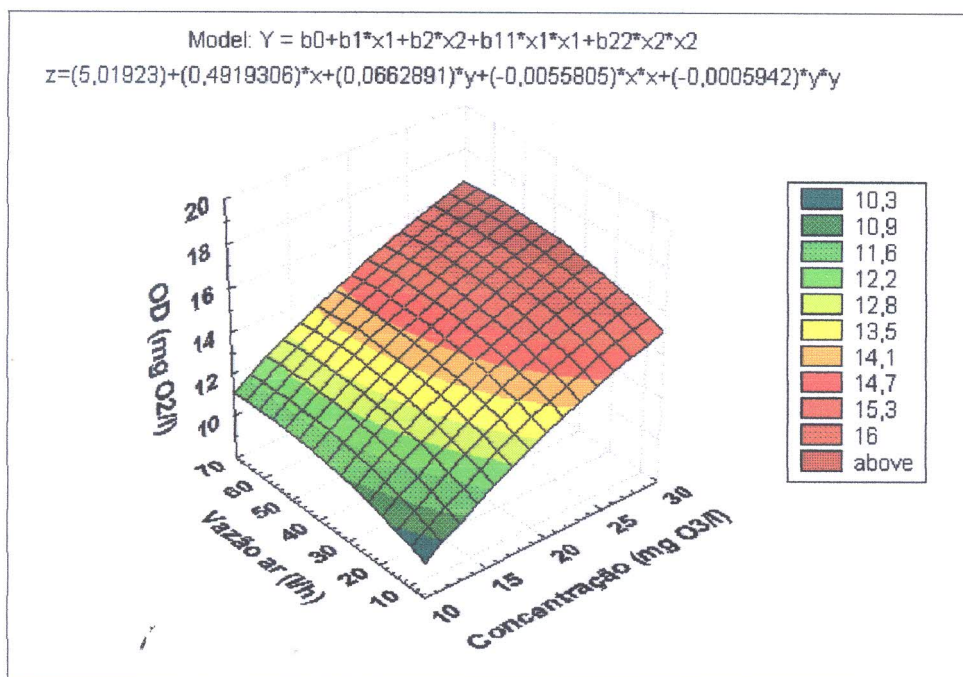


Figura 26 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função da concentração de ozônio aplicado e vazão de oxigênio aplicada.

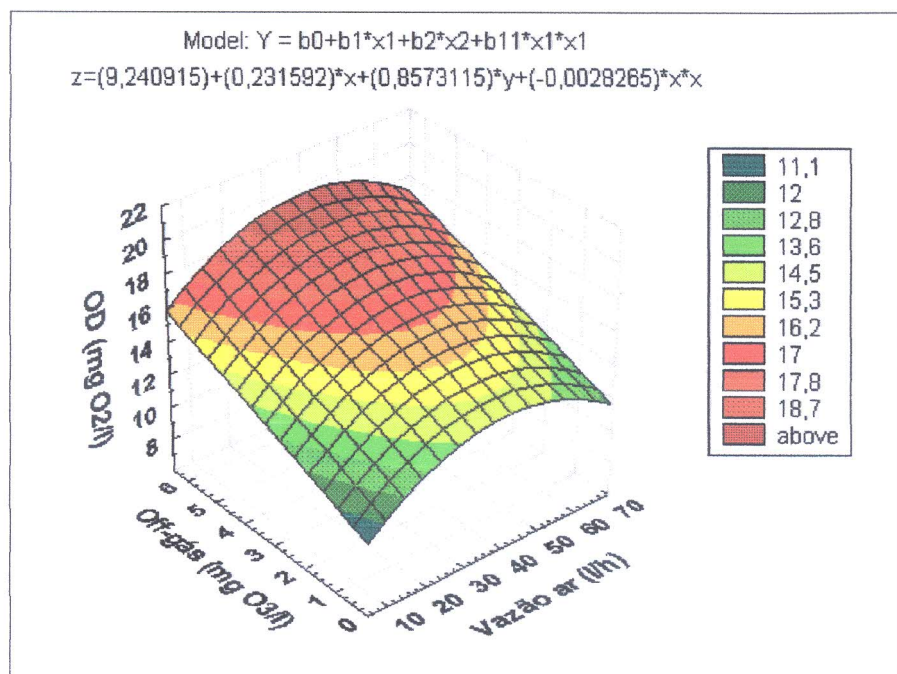


Figura 27 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função da vazão de oxigênio aplicada e concentração do off gás.

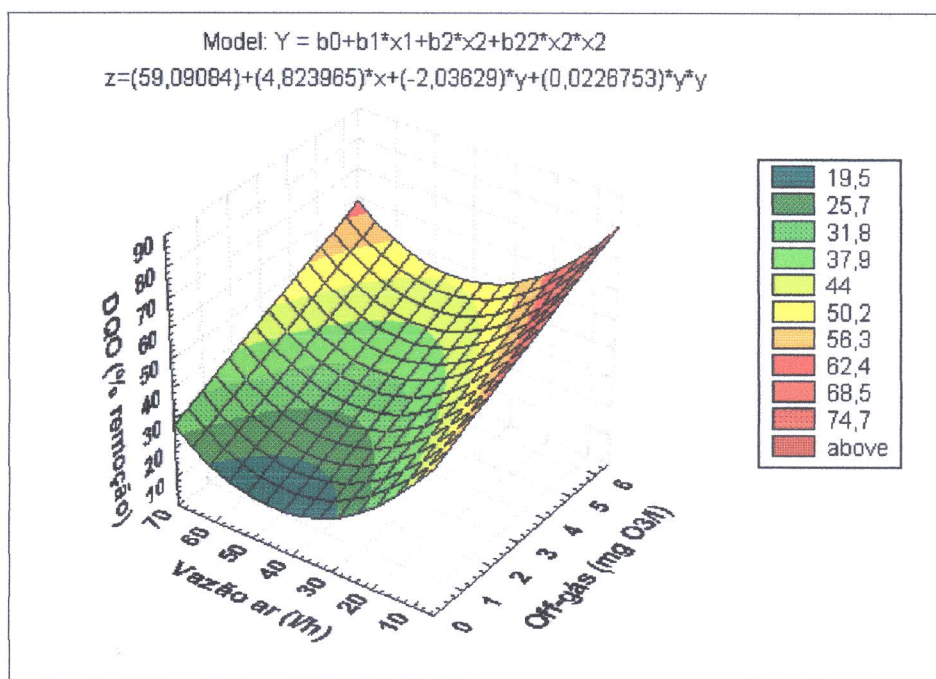


Figura 28 - Variação da eficiência de remoção da DQO em função da concentração do off gás e vazão de oxigênio aplicada.

Na figura 28 a região onde o ozônio removeu mais DQO foi aquela em que ocorreu maior concentração de ozônio no off-gás e quando se aplicou as maiores e menores vazões de oxigênio, sendo que quando aplicou-se a vazão intermediária a eficiência de remoção diminuiu.

5.2 - ENSAIO DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Os ensaios de isoterma de adsorção foram realizados com 3 tipos de carvão ativado. Visto que o modelo de superfície de resposta apresentou duas regiões de melhor eficiência de remoção de DQO, cada carvão foi submetido a dois ensaios de isoterma: no primeiro o efluente foi ozonizado com 10 mg O_3/L e com tempo de contato igual a 30 minutos (10-30), no segundo, o efluente foi ozonizado com 30 mg O_3/L e com tempo de contato igual a 10 minutos (30-10).

Para o ensaio de isoterma de adsorção utilizou-se a Incubadora Refrigerada (Shaker) MA830 produzida pela Marconi Equipamentos para Laboratório, no qual foram introduzidos 12 erlenmeyer, sendo 6 frascos para

cada efluente ozonizado [(10-30), (30-10)], e adicionou-se 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 gramas de carvão em cada bateria de 6 frascos, sendo o frasco sem carvão (0,0) o controle. Estes frascos foram mantidos em agitação constante em torno de 140 rpm e à temperatura constante de 25 °C, por 24 horas. Este procedimento foi repetido para os três tipos de carvão.

Para remoção de cinzas e impurezas os três carvões foram lavados com água destilada e secos em estufa a 100 °C por aproximadamente 5 horas.

Os carvões utilizados nos ensaios foram: Filtron A e Filtron N produzidos pela FBC - Fábrica Brasileira de Catalisadores Ltda e Carb produzido pela Carbomafra.

As características dos carvões ativados Filtron A e Filtron N podem ser observadas na tabela 40:

Tabela 40 - Características dos carvões ativados Filtron A e Filtron N

Característica	Filtron A	Filtron N
Matéria Prima	Casca de coco	Carvão vegetal de pinho
Índice de lodo	908 mg/g	836 mg/g
Área Superficial	1012 m ² /g	921 m ² /g
Granulometria	8 x 16 mesh	8 x 16 mesh
Densidade Aparente	0,48 g/cm ³	0,26 g/cm ³
Teor de Umidade	6,4 %	5,3 %
Índice de Dureza	98 %	71 %
pH	9,2	10,1

As características do carvão ativado Carb (informações fornecidas pela Carbomafra) são:

⇒ Tamanho efetivo (TE) = 1,80 mm;

⇒ Diâmetro equivalente ($D_{90\%}$) = 2,30 mm;

⇒ Diâmetro equivalente a abertura da peneira (D_{eq}) = 2,09 mm;

⇒ Coeficiente de desuniformidade ($CD = d_{60}/d_{10}$) = 1,22 mm;

⇒ Diâmetro equivalente a esfera de mesmo tamanho (d_v) = 1,64 a 2,89 mm;

⇒ Diâmetro médio da partícula $D_{med} = 3,62 \pm 0,38$ mm;

⇒ Diâmetro máximo da partícula $D_{máx} = 5,60$ mm;

⇒ Diâmetro mínimo da partícula $D_{mín} = 2,09$ mm;

⇒ $\rho = 1,795$ gcm⁻³

No primeiro ensaio de isoterma de adsorção foram realizados os ensaios de ozonização para as duas situações de melhor eficiência e os resultados são:

- ↳ Afluente (saída do reator anaeróbio) - 363 mg/L de DQO
- ↳ (10 mg O₃/L - 30 min) - 223,53 mg/L de DQO
- ↳ (30 mg O₃/L - 10 min) - 183,81 mg/L de DQO

Com o efluente destes dois ensaios foram realizados os ensaios de isotermas de adsorção para os três tipos de carvão e os resultados podem ser observados na tabela 41.

Tabela 41 – DQO obtida nos ensaios de adsorção em carvão ativado (isoterma – T = 25° C)

Conc. (mg O ₃ /L)	Tempo (min)	Peso carvão (g/l 25ml)	Concentração de DQO (mg/L)		
			Carvão (A)	Carvão (N)	Carvão (carb)
10	30	0,0	269	69	112
		0,5	359	75	46
		1,0	267	88	40
		2,0	247	64	51
		3,0	559	91	59
		4,0	489	318	38
30	10	0,0	207	67	77
		0,5	231	72	64
		1,0	165	96	67
		2,0	169	80	75
		3,0	252	302	69
		4,0	215	181	32

Como indicado na tabela 41, os valores de DQO para os carvões A e N apresentaram as menores concentrações nos frascos em que havia as menores quantidades de carvão, justamente o contrário do esperado. Em função destes resultados os ensaios de isoterma foram repetidos para os carvões A e N.

No segundo ensaio de isoterma de adsorção foram realizados os ensaios de ozonização para as duas situações de melhor eficiência e os resultados são:

- ↳ Afluente (saída do reator anaeróbio) - 495 mg/L de DQO
- ↳ (10-30) - 194,40 mg/L de DQO
- ↳ (30-10) - 170,57 mg/L de DQO

Com o efluente destes dois ensaios foram realizados os ensaios de isotermas de adsorção para os dois carvões e os resultados podem ser observados na tabela 42.

Tabela 42 – DQO obtida nos ensaios de adsorção em carvão ativado (isoterma – T = 25° C)

Conc. (mg O ₃ /L)	Tempo (min)	Peso carvão (g/125mL)	Concentração de DQO	
			Carvão (A)	Carvão (N)
10	30	0,0	83	54
		0,5	48	32
		1,0	75	19
		2,0	75	11
		3,0	77	48
		4,0	88	69
30	10	0,0	93	54
		0,5	54	19
		1,0	72	14
		2,0	72	16
		3,0	122	9
		4,0	35	69

Para determinação da isoterma de Freundlich foram calculados os valores de X e X/m que podem ser observados na tabela 43.

Tabela 43 – Parâmetros da isoterma de Freundlich

Conc. (mg O ₃ /L)	Tempo (min)	Peso (g/125mL)	Carvão (A)		Carvão (N)		Carvão (carb)	
			X	X/M	X	X/M	X	X/M
10	30	0,5	34,43	8,606	21,185	5,296	66,203	16,551
		1,0	7,94	0,993	34,425	4,303	71,499	8,937
		2,0	7,94	0,497	42,370	2,648	60,906	3,807
		3,0	5,30	0,221	5,296	0,221	52,962	2,207
		4,0	-5,30	-	-	-	74,147	2,317
30	10	0,5	39,72	9,930	34,425	8,606	13,241	3,310
		1,0	21,18	2,648	39,722	4,965	10,592	1,324
		2,0	21,18	1,324	37,073	2,317	2,648	0,166
		3,0	-	-	45,018	1,876	7,944	0,331
		4,0	58,26	1,821	-	-	45,018	1,407

Com os valores de C e C₀ encontrados nas tabelas 41 e 43 e os valores de X/M encontrados na tabela 43, foram plotados os gráficos das figuras 29 a 35 a partir dos quais é possível encontrar qual dos carvões apresentou os melhores resultados em termos de remoção de DQO.

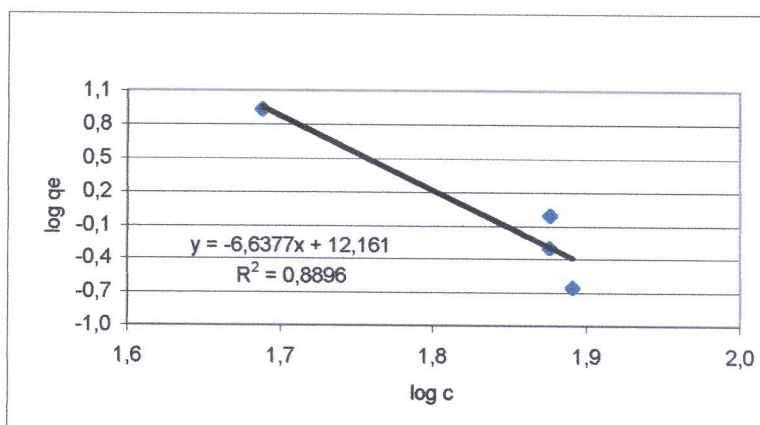


Figura 29 - Isoterma de Freundlich - carvão filtron A, dose de ozônio 10 mg/L e tempo de contato de 30 min.

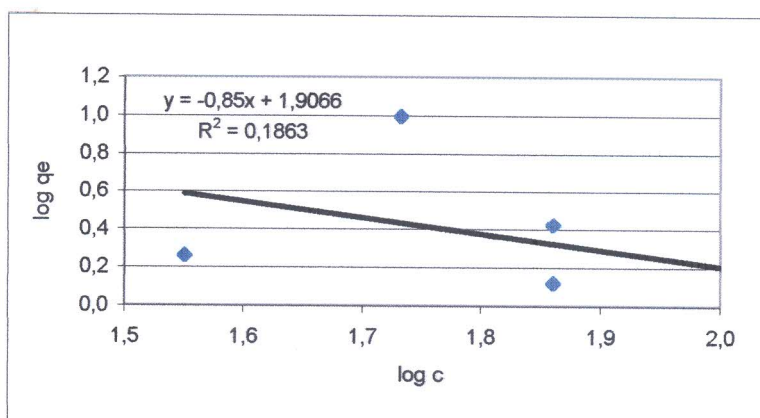


Figura 30 - Isoterma de Freundlich - carvão filtron A, dose de ozônio 30 mg/L e tempo de contato de 10 min.

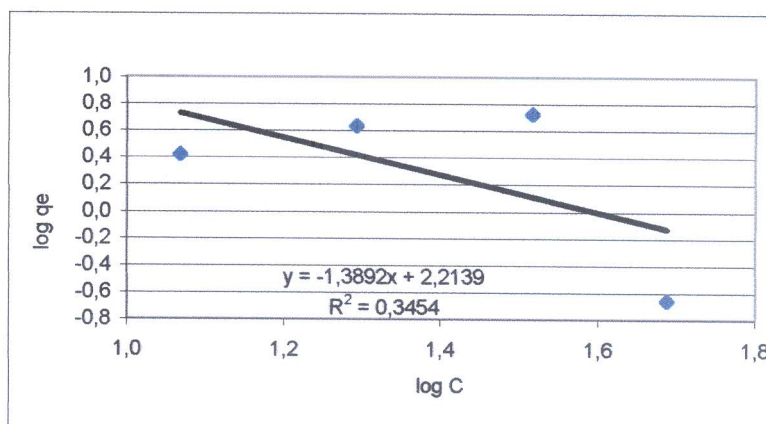


Figura 31 - Isoterma de Freundlich - carvão filtron N, dose de ozônio 10 mg/L e tempo de contato de 30 min.

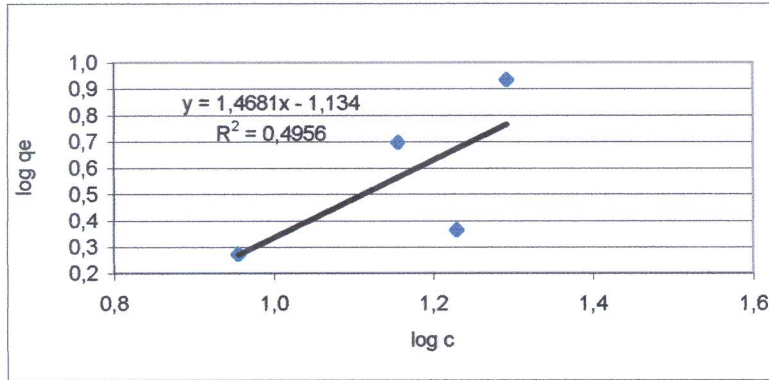


Figura 32 - Isoterma de Freundlich - carvão filtron N, dose de ozônio 30 mg/L e tempo de contato de 10 min.

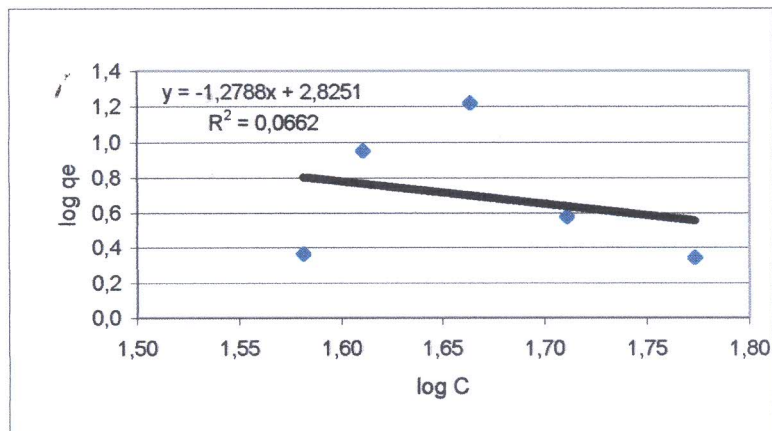


Figura 33 - Isoterma de Freundlich - carvão Carbomafra, dose de ozônio 10 mg/L e tempo de contato de 30 min.

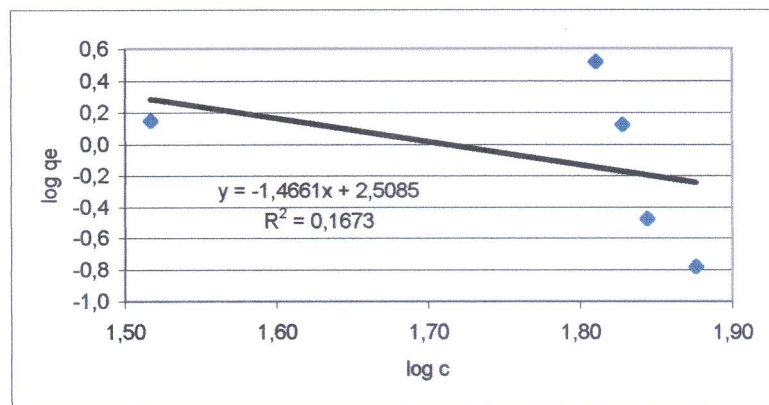


Figura 34 - Isoterma de Freundlich - carvão Carbomafra, dose de ozônio 30 mg/L e tempo de contato de 10 min.

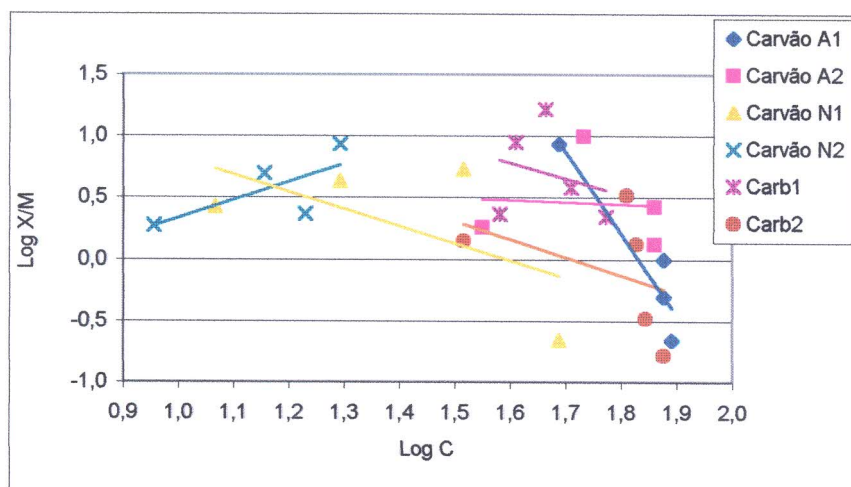


Figura 35 - Isoterma de Freundlich - carvões A, N, Carb., dosagem de ozônio 10 mg/L e, $t=30$ min e dosagem de ozônio 30 mg/L, $t=10$ min.

Como observado nas figuras das isotermas de Freundlich e nas tabelas 41 e 42, a adsorção não se comportou como se esperava, sendo que na maioria dos ajustes a reta foi descendente e não ascendente.

Como pode ser observado na figura 35 a capacidade adsorptiva do carvão muda em função da concentração de ozônio aplicado. Os ensaios de isoterma apresentaram resultados não conclusivos, como por exemplo: valores maiores de DQO nos frascos com carvão do que no frasco de controle.

O filtro de carvão ativado funcionará inicialmente como uma coluna de adsorção, só que esta será rapidamente saturada, formando um biofilme que funcionará como um filtro biológico que irá degradar compostos resultantes da ozonização.

5.3 – PROCESSO COMBINADO OZÔNIO - BIOFILTRO AERADO SUBMERSO

Inicialmente a proposta era a montagem da unidade de tratamento do processo combinado ozônio - biofiltro aerado submerso para pós-tratamento de efluente de reator anaeróbico de leito expandido nas dependências da ETE da Escola de Engenharia de São Carlos, onde foi construída esta unidade de tratamento em escala maior e que funcionaria em regime contínuo. A unidade chegou a ficar pronta (fotografias 7 a 17 e figuras 36 e 37), mas a ETE só entrou em operação após o encerramento da pesquisa.



Fotografia 7 – Abrigo da unidade de ozonização e biofiltro aerado submerso

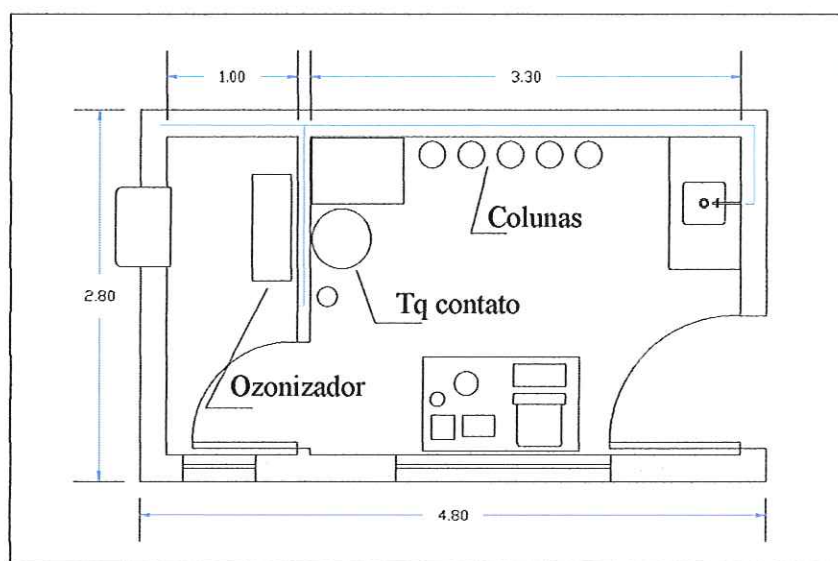


Figura 36 - Planta baixa da unidade de pós-tratamento do efluente do reator anaeróbio de leito expandido.

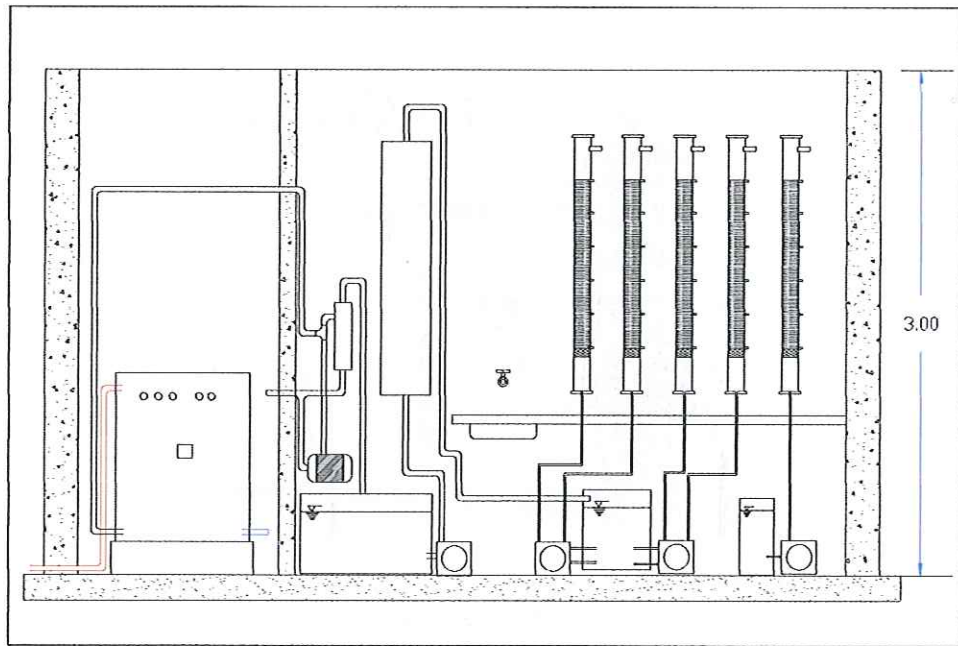
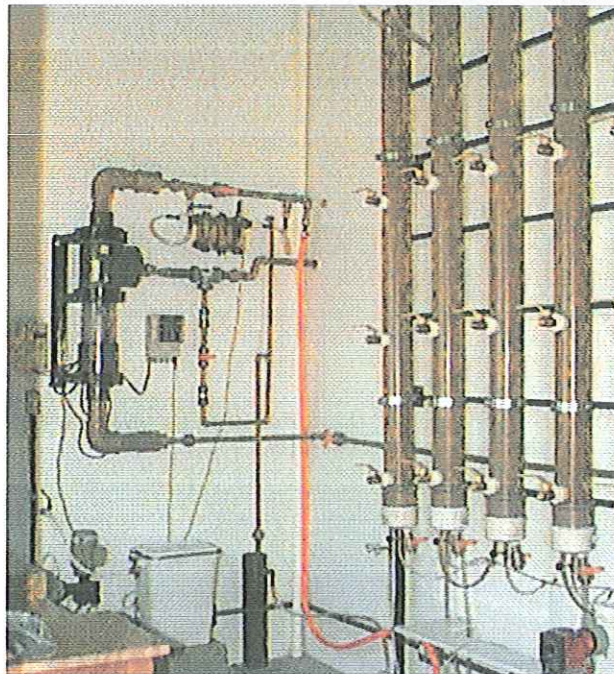
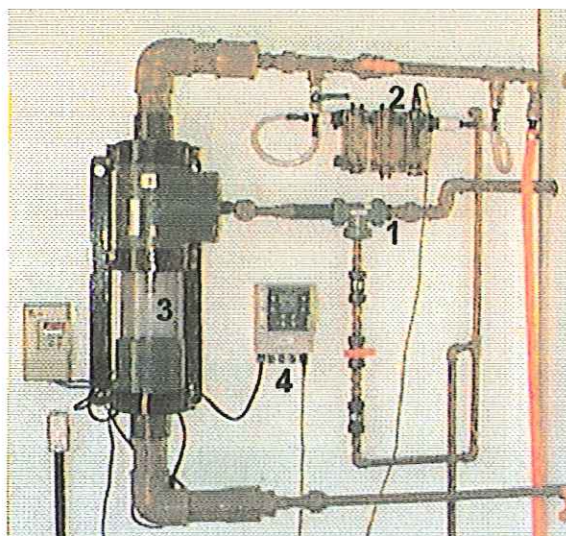


Figura 37 – Vista lateral da unidade de pós-tratamento do efluente do reator anaeróbio de leito expandido.



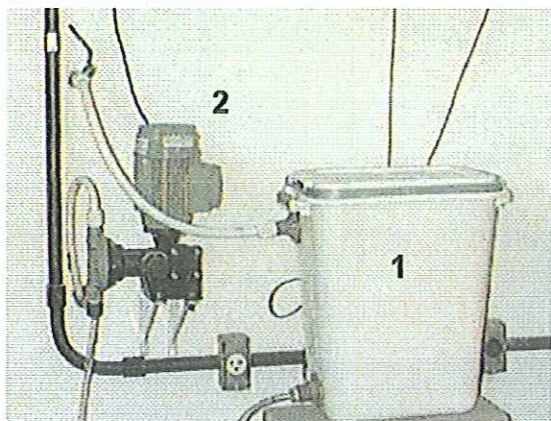
Fotografia 8 – Vista interna da unidade de pós-tratamento do efluente do reator anaeróbio de leito expandido.



Fotografia 9 – Coluna de ozonização (1 – Venturi, 2 – sonda para medir ozônio, 3 – misturador estático, 4 – registrador de ozônio).



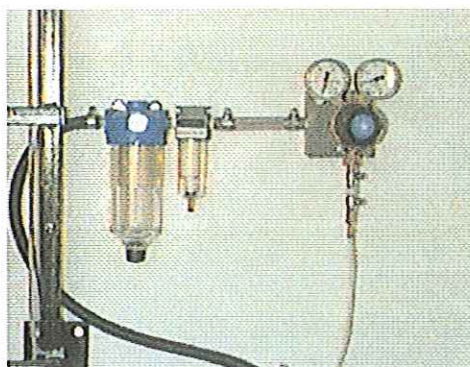
Fotografia 10 – Ozonizador da marca Prominent



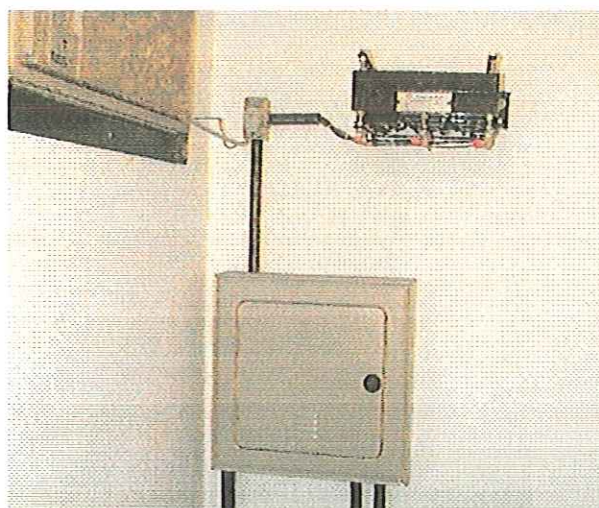
Fotografia 11 – Sistema de refrigeração do ozonizador (1- reservatório de água, 2 – bomba de alimentação).



Fotografia 12 – Compressor para aeração do reator biológico aeróbio.



Fotografia 13 – Válvula reguladora de pressão e filtro do compressor.



Fotografia 14 – Transformador 220 – 380 V.



Fotografia 15 – Tubulação para coleta do efluente do reator anaeróbio de leito expandido.



Fotografia 16 – Reservatório do afluente da ozonização (1 – reservatório, 2 – manômetro, 3 – bomba 1, 4 – bomba 2).



Fotografia 17 – Reator anaeróbio de leito expandido, usado em pesquisa na EESC-USP. (MENDONÇA, 2003)

Em função deste imprevisto foi construída uma unidade de tratamento do processo combinado ozônio - biofiltro aerado submerso para pós-tratamento de efluente de reator compartimentado anaeróbio, nas dependências do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (fotografia 18).

Como a proposta inicial do trabalho era utilizar como meio suporte o carvão ativado granular, acrescentou-se nesta etapa a comparação do CAG com a espuma de poliuretano, que é um meio suporte que está sendo utilizado em várias pesquisas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP e vem apresentando bons resultados.

Para a realização dos testes foram construídas 2 colunas em PVC com diâmetro de 50 mm e com altura de 90 cm, conforme pode ser observado na figura 38. Foi utilizado, como afluente, o efluente de um reator anaeróbio compartimentado, que era ozonizado em batelada, em volume suficiente para 24 horas. Esse efluente era depositado num recipiente (fotografia 18, nº 1), do qual era bombeado para as colunas (fotografia 18, nº 2 e 3) que tinham como meio suporte carvão ativado granular e espuma de poliuretano. O tempo de detenção hidráulica nos BFs foi de 1,5 horas, a taxa de aplicação superficial foi de $4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e carga orgânica volumétrica de $0,68 \text{ kg DBO}/\text{m}^3.\text{dia}$. Para a determinação da concentração de ozônio aplicado e do tempo de contato do ozônio, foram realizados ensaios em batelada e aplicou-se a metodologia de superfície de resposta.

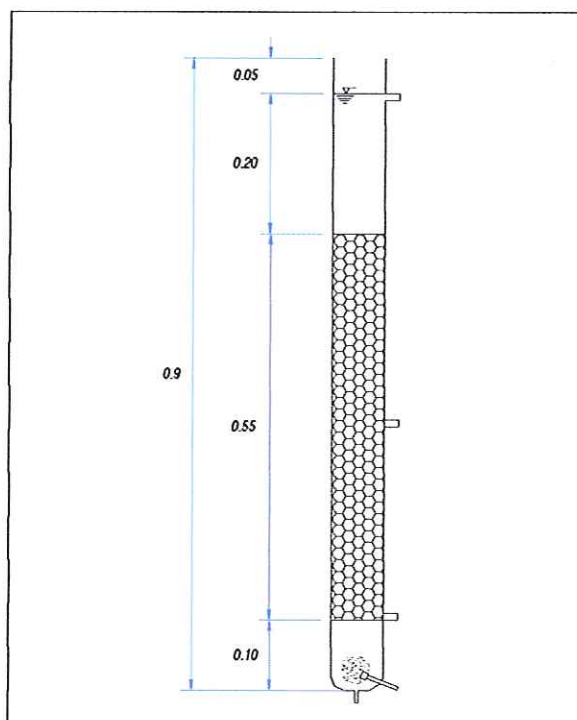


Figura 38 - Coluna do biofiltro aerado submerso usado para a escolha do meio suporte

Os biofiltros aerados submersos (carvão e espuma) foram inoculados com lodo proveniente de uma estação de tratamento de efluentes industriais pelo processo de lodos ativados, localizada na indústria da Faber-Castell situada na cidade de São Carlos - SP. A inoculação foi realizada adicionando-se quantidade de lodo equivalente a 50% do volume do reator completando-se o restante do volume do reator com o efluente do reator anaeróbio compartimentado. Após a inoculação, os filtros foram alimentados por uma semana com o efluente do reator anaeróbio sem ser ozonizado para aclimatação mais rápida do lodo, visto que este efluente tem quantidade maior de matéria orgânica, facilitando o crescimento dos microrganismos. Após esta semana de adaptação os filtros foram alimentados com o efluente ozonizado. Para o fornecimento de oxigênio para os reatores utilizou-se aeradores de aquário.



Fotografia 18 – Unidade experimental utilizada para avaliar a eficiência dos meios suporte carvão ativado granular e espuma de poliuretano. (1- recipiente para armazenar o efluente ozonizado, 2- coluna com carvão ativado granular, 3- coluna com espuma de poliuretano, 4- bombas dosadoras, 5- aeradores)

5.3.1 - ENSAIO PARA ESCOLHA DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO

A metodologia utilizada para avaliar a influência da concentração de ozônio aplicada e tempo de contato na eficiência do tratamento do efluente do sistema anaeróbio é a de superfície de resposta com planejamento fatorial com 3 níveis (x^k), sendo k o número de variáveis independentes envolvidas, também chamadas de fatores e x os níveis de ocorrência dessas variáveis. Desta forma, o número total de experimentos (n) é fornecido pela equação:

$$n = x^k$$

k : tempo e concentração

x : níveis = 15, 30 e 45 mg/L O_3 - dosagem

15, 30 e 45 min - tempo de contato

Portanto, $n = 3^2 = 9$

Para condição experimental foi efetuada réplica com o intuito de se verificar a reprodutibilidade dos dados. Assim, a quantidade total de experimentos realizados perfazem um total de 18.

As variáveis envolvidas e seus respectivos níveis de ocorrência encontram-se na tabela 44.

Tabela 44 - Variáveis e níveis de ocorrência.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Concentração O ₃ (mg/L)	15	30	45
Tempo de contato (min)	15	30	45

Denominando as variáveis, concentração aplicada de ozônio e tempo de contato de x_1 e x_2 , respectivamente, obtém-se a matriz de planejamento experimental representada nas tabelas 45 e 46.

Tabela 45 - Matriz de planejamento experimental.

Ensaio	x_1	x_2
1	1	-1
2	1	0
3	1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	-1	-1
8	-1	0
9	-1	1

Tabela 46 - Variáveis originais e codificadas.

Ensaio	Conc. O ₃ (mg/L)	Tempo contato (min)	x_1	x_2
1	15	15	-1	-1
2	15	30	-1	0
3	15	45	-1	1
4	30	15	0	-1
5	30	30	0	0
6	30	45	0	1
7	45	15	1	-1
8	45	30	1	0
9	45	45	1	1

Foram adotadas as concentrações de ozônio aplicada de 15, 30 e 45 mg O₃/L e os tempos de contato de 15, 30 e 45 minutos, em função dos resultados analisados na fase anterior, que demonstravam o crescimento da eficiência de remoção de DQO em duas regiões da superfície de resposta, quando se aumentava o tempo ou quando se aumentava a concentração. Para a averiguação de como se comporta a superfície nestes dois sentidos, nestes ensaios foi expandida a região experimental.

Os parâmetros utilizados para avaliar o modelo e os resultados de ozonização foram a DQO e o COT.

Na tabela 47 pode-se observar os valores de remoção de DQO obtidos nos ensaios de ozonização.

Tabela 47 – Eficiência de remoção de DQO para os tempos de contato e dosagem definidos pelo planejamento experimental.

Ensaio	Dose (mgO ₃ /L)	Tempo (min)	Experimento 1 (% remoção de DQO)	Experimento 2 (% remoção de DQO)
Afluente			272,0 (mg/L)	281,0 (mg/L)
1	15	15	21,7	27,8
2	15	30	20,7	17,6
3	15	45	18,8	23,5
4	30	15	20,7	23,1
5	30	30	18,3	23,5
6	30	45	19,3	26,1
7	45	15	20,3	18,8
8	45	30	22,2	25,6
9	45	45	20,7	25,4

Aplicando a equação (21) do planejamento fatorial de 3²:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (21)$$

obtêm-se a equação (61) e a superfície de resposta (figura 39)

$$\hat{y} = 21,255 + 0,241 X_1 + 0,116 X_2 + 0,091 X_1^2 + 0,866 X_2^2 + 1,775 X_1 X_2 \quad (61)$$

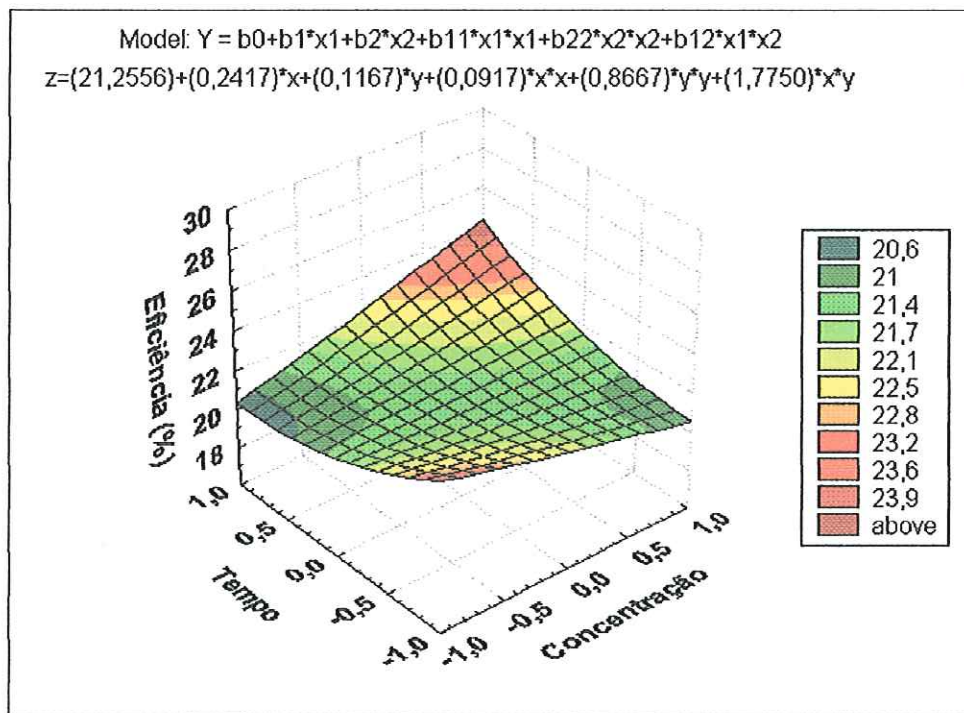


Figura 39 – Eficiência de remoção de DQO em relação ao tempo de contato e à dosagem de ozônio aplicada.

O R^2 do modelo foi de 0,195 que corresponde um ajuste muito ruim, visto que os valores nos dois ensaios foram muito diferentes e apresentaram valores de remoção de DQO inferiores aos realizados anteriormente. Esses resultados podem ter ocorrido devido à variação das características físicas e químicas afluentes. Anteriormente foi utilizado o efluente de um reator anaeróbio de leito expandido (fotografia 1) e nesses ensaios utilizou-se o efluente de um reator anaeróbio compartimentado.

A avaliação de eficiência do processo de ozonização foi realizada com base na remoção de COT. Em função de problema ocorrido com o equipamento de análise de carbono orgânico total, não foi possível a análise das amostras do segundo ensaio. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 48.

Tabela 48 - Resultados dos ensaios com ozônio

Ensaio	Dose (mgO ₃ /L)	Tempo (min)	Experimento I (% remoção de COT)
Afluente			17,1 (mg/L)
1	15	15	17,1
2	15	30	12,3
3	15	45	27,9
4	30	15	39,4
5	30	30	26,8
6	30	45	25,9
7	45	15	8,8
8	45	30	10,4
9	45	45	10,4

Aplicando a equação (21), obtêm-se a equação (62) e a superfície de resposta (figura 40)

$$\hat{y} = 27,310 - 4,629 X_1 - 0,169 X_2 - 16,209 X_1^2 + 5,077 X_2^2 - 2,293 X_1 X_2 \quad (62)$$

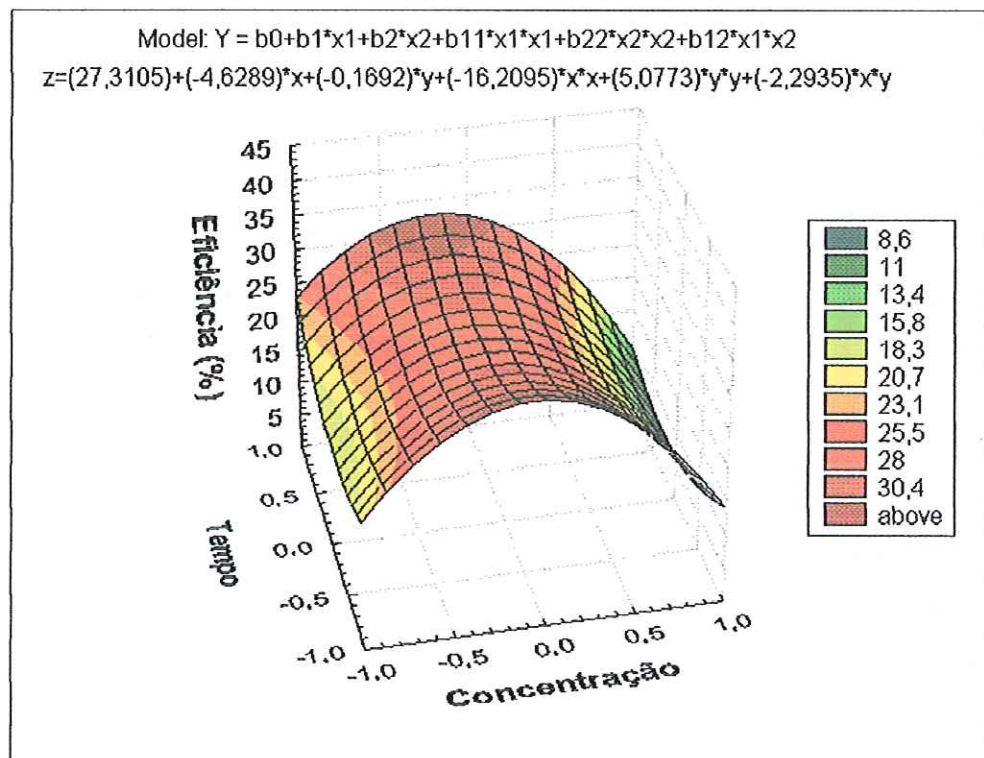


Figura 40 - Eficiência de remoção de COT em relação ao tempo de contato e à dosagem de ozônio aplicada.

A distribuição dos resíduos está apresentada na figura 41. Os resíduos tiveram um comportamento parecido com uma distribuição normal.

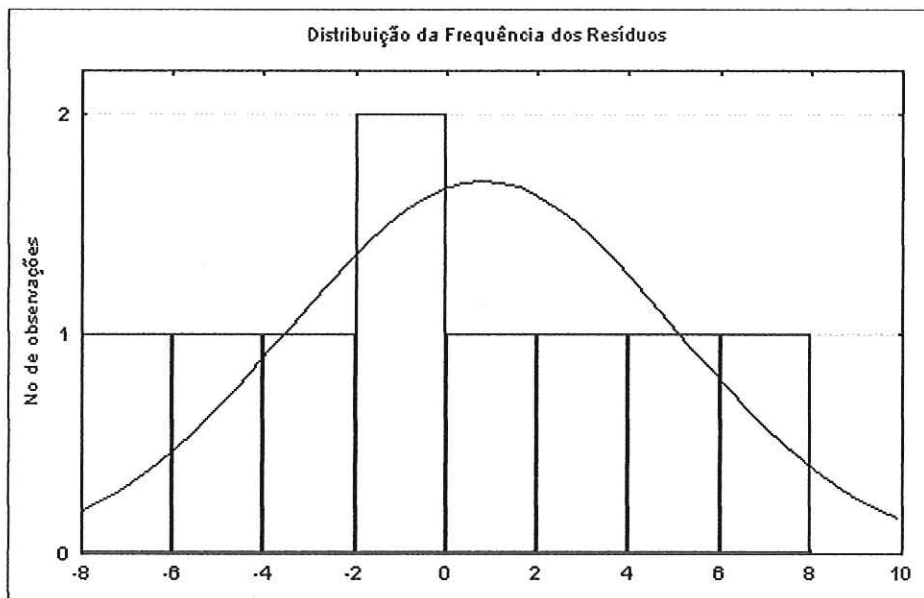


Figura 41 - Distribuição dos resíduos de COT.

Com os valores das somatórias quadráticas calculados foi montada a tabela 49 de análise de variância para o ajuste do modelo quadrático, onde $n = 9$ e $p = 6$.

Tabela 49 - Análise de variância para o ajuste do modelo

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática
Regressão	726,83	5	181,71
Resíduos	169,54	3	13,04
Total	896,37	8	

% de variação explicada : 81,08

O modelo quadrático apresentou um ajuste razoável ($R^2=0,81$) e uma boa distribuição dos resíduos. Em função dos resultados obtidos, adotou-se concentração de 25 mg O_3/L e tempo de contato de 25 minutos. Essa concentração e esse tempo de contato foram utilizados nos testes para a escolha do melhor meio suporte.

5.3.2 - ENSAIO PARA ESCOLHA DO MEIO SUPORTE

Apresentam-se, a seguir, os resultados das variáveis que foram monitoradas durante a operação da unidade experimental contínua.

5.3.2.1 - ALCALINIDADE

Os valores de alcalinidade do esgoto usado nos testes para a escolha do meio suporte podem ser observados na tabela 50 e na figura 42.

Tabela 50 - Alcalinidade total do esgoto afluente, ozonizado e efluente do BFs durante a operação do sistema.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	165,1	174,7	146,4	189,3	174,7
Ozonizado	150,1	171,8	153,2	185,4	185,4
Carvão	51,6	41,0	9,8	199,1	146,4
Espuma	159,5	24,4	8,8	204,0	144,4

Alcalinidade total (mg CaCO₃/L)

Pode-se observar a alcalinidade, tanto para o filtro com meio suporte de espuma quanto para o de carvão, foi decrescendo com o passar do tempo, até chegar, no 21^o dia a valores muito baixos. Esse consumo de alcalinidade foi ocasionado pela nitrificação, que oxidou o nitrogênio amoniacal a nitrato. Esse processo consome alcalinidade e abaixa o pH, como pode ser observado nas tabelas 50 e 52 e nas figuras 42 e 43.

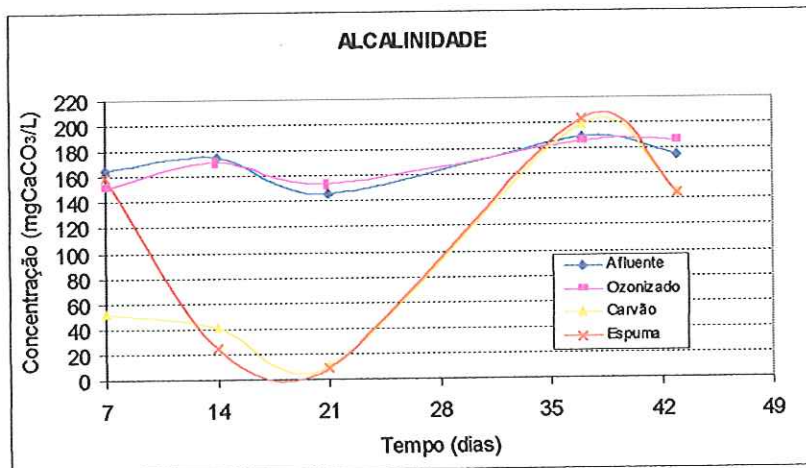


Figura 42 - Variação da alcalinidade total durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Para a confirmação da hipótese foi realizado um ensaio no 21^o dia, quando se determinou a concentração de nitrogênio amoniacal e nitrato, para avaliar se estava ocorrendo ou não a nitrificação. Os valores obtidos no ensaio podem ser vistos na tabela 51.

Tabela 51 - Concentração de nitrogênio amoniacal e nitrato no sistema de pós-tratamento.

Amostra	N _{amoniacal} (mg/L)	N _{nitrato} (mg/L)
Afluente	35,0	2,7
Ozonizado	38,0	3,0
Carvão	4,0	12,0
Espuma	10,0	26,0

De acordo com os valores de nitrogênio amoniacal e nitrato, apresentados na tabela 51, pode-se concluir que os dois biofiltros aerados submersos estão nitrificando, e, por isso, a partir do 21^o dia de testes passou-se a acrescentar bicarbonato de cálcio para suprir esta necessidade de alcalinidade. Aguardou-se uma semana para a estabilização dos biofiltros aerados submersos. Pode-se observar nas tabelas 50 e 52 e nas figuras 42 e 43, após a adição do bicarbonato os valores de alcalinidade e pH voltaram aos valores anteriores a nitrificação.

5.3.2.2 - pH

Os resultados do acompanhamento do pH nos 43 dias de operação dos biofiltros aerados submersos estão apresentados na tabela 52 e na figura 43.

Tabela 52 - Valores de pH observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	6,95	7,15	7,10	6,88	6,95
Ozonizado	7,28	7,49	7,43	7,00	7,06
Carvão	7,57	7,25	5,86	7,58	7,35
Espuma	7,36	6,32	5,63	7,64	7,80

Pode-se observar na tabela 52 e na figura 43, os valores de pH comportaram-se de forma semelhante a alcalinidade, demonstrando que o processo de nitrificação consumiu a alcalinidade e levou o pH a valores baixos, que poderiam por o sistema em colapso. Para evitar esse colapso, foi feita a adição de alcalinidade no afluente dos biofiltros aerados submersos, isto é, foi adicionado bicarbonato de cálcio no afluente após a ozonização.

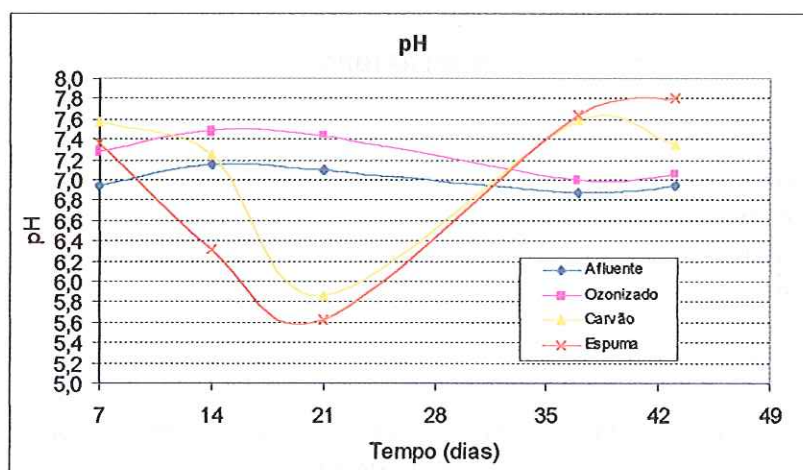


Figura 43 - Variação do pH.

5.3.2.3 - TEMPERATURA

Os reatores foram operados sem controle de temperatura, a qual variou de acordo com as condições ambientais.

Os valores encontrados de temperatura nos testes para a escolha do meio suporte podem ser observados na tabela 53 e na figura 44.

Tabela 53 - Valores de temperatura (°C) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)			
	7	14	21	43
Aflente	25,0	24,2	25,1	24,5
Ozonizado	25,1	24,1	25,2	24,4
Carvão	28,7	23,8	24,5	23,5
Espuma	28,0	23,8	24,5	23,1

Como se pode observar na tabela 53 e na figura 44, os valores de temperatura praticamente não variaram, sendo que, os valores observados nos biofiltros aerados submersos na primeira semana estiveram um pouco acima do aflente e do ozonizado, provavelmente em função da temperatura ambiente. Os biofiltros aerados submersos apresentavam volume menor que o do recipiente para armazenar o efluente ozonizado e do que o do reator anaeróbio compartimentado, com isso sofrendo maior variação com a temperatura ambiente do que os outros dois.

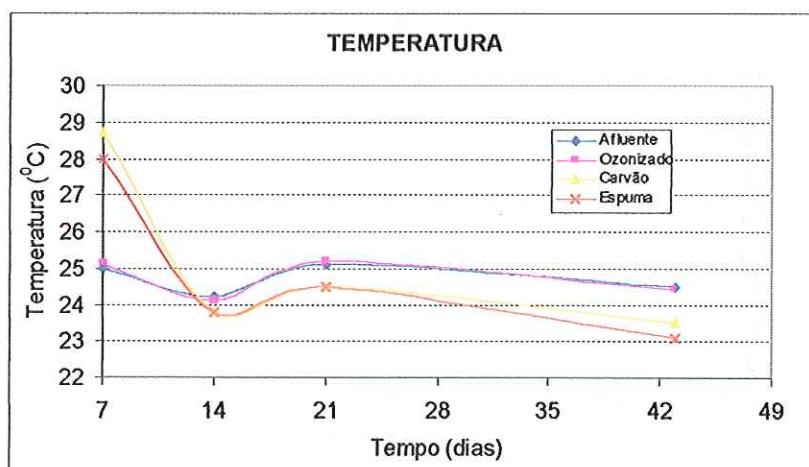


Figura 44 - Variação da temperatura durante a operação do sistema de pós-tratamento.

5.3.2.4 – OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Os valores encontrados de oxigênio dissolvido nos testes para a escolha do meio suporte podem ser observados na tabela 54 e na figura 45.

Tabela 54 - Valores de oxigênio dissolvido (mgO_2/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2
Ozonizado	5,2	4,5	5,2	5,3	4,9
Carvão	3,3	3,6	3,4	3,5	4,4
Espuma	2,6	3,1	3,2	3,2	4,4

A ozonização aumentou a concentração de oxigênio dissolvido por dois motivos: decomposição do ozônio e dissolução do oxigênio que não foi convertido a O_3 (a geração de ozônio foi feita a partir de oxigênio puro).

Mesmo assim, como o efluente ozonizado permanecia por 24 horas no recipiente para ser bombeado para os biofiltros aerados submersos, foi necessária a aeração das duas colunas para manter-se concentração de oxigênio suficiente para o processo biológico aeróbio. Esta introdução de oxigênio foi feita por aeradores de aquário sendo que cada um foi ligado a uma coluna diferente.

Pode-se observar na tabela 54 e na figura 45, a quantidade de ar introduzida nos filtros foi suficiente, visto que, os biofiltros aerados submersos apresentaram concentrações de oxigênio dissolvido na saída do filtro da ordem de $3 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

As concentrações de oxigênio dissolvido observadas no efluente anaeróbio e no efluente ozonizado se mantiveram constante durante o decorrer do tempo. A concentração de oxigênio dissolvido no efluente anaeróbio esteve em torno de $0,2 \text{ mg O}_2/\text{L}$, valor coerente com o efluente.

A concentração de oxigênio dissolvido no efluente ozonizado se manteve em torno de $5,0 \text{ mg O}_2/\text{L}$, o que leva a presumir que num sistema contínuo haverá a necessidade da introdução de uma quantidade menor de oxigênio no biofiltro aerado submerso.

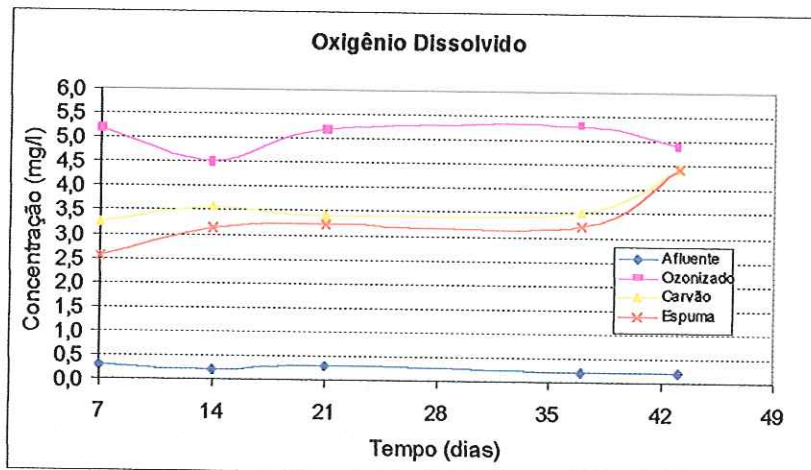


Figura 45 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante a operação do sistema de pós-tratamento.

O biofiltro aerado submerso, que tinha a espuma de poliuretano como meio suporte, apresentou concentração de oxigênio dissolvido um pouco menor do que a observada com carvão ativado granular.

5.3.2.5 – CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Apresentam-se na tabela 55 e na figura 46 os resultados das análises de COT realizadas no período de operação dos biofiltros aerados submersos.

Tabela 55 - Valores de carbono orgânico total (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)			
	14	21	37	43
Afluente	128,7	68,8	67,8	69,2
Ozonizado	142,2	64,6	49,9	59,8
Carvão	16,7	34,7	30,9	25,8
Espuma	63,7	33,2	96,5	34,8

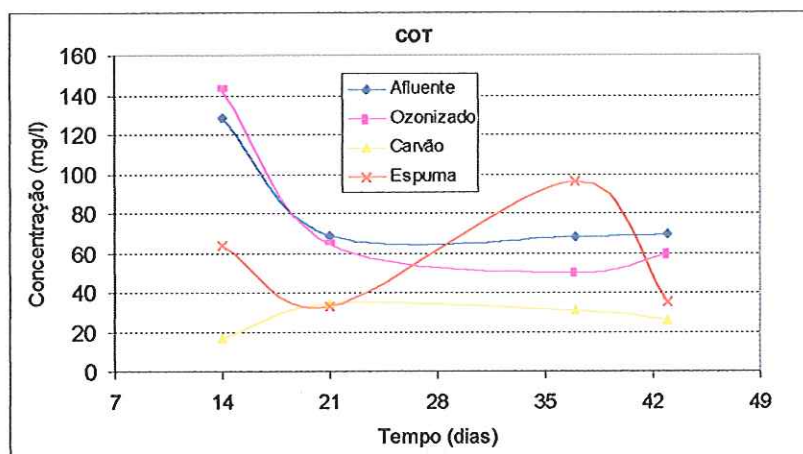


Figura 46 - Variação da concentração de carbono orgânico total durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Pode-se observar na tabela 55 e na figura 46, o biofiltro aerado submerso com carvão ativado apresentou os menores valores de carbono orgânico total, demonstrando com isso que o carvão foi mais eficiente na remoção de carbono orgânico que a espuma.

No filtro com espuma após a adição de bicarbonato de cálcio, a concentração de carbono orgânico aumentou sensivelmente, e depois retornou aos valores anteriores.

5.3.2.6 – CARBONO INORGÂNICO TOTAL (CIT)

Os valores encontrados de CIT nos testes para a escolha do meio suporte podem ser observados na tabela 56 e na figura 47.

Tabela 56 - Valores de carbono inorgânico total (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)			
	14	21	37	43
Afluente	46,4	38,9	39,3	47,0
Ozonizado	40,9	35,7	48,6	44,3
Carvão	8,9	0,4	45,6	33,4
Espuma	2,1	0,7	45,0	32,6

Como se pode observar na tabela 56 e na figura 47, os dois filtros apresentavam valores baixos de carbono inorgânico, possivelmente foi removido pelo 'stripping' da fração mineral.

Após a adição de bicarbonato de cálcio as concentrações do carbono inorgânico no efluente dos biofiltros aerados submersos aumentaram consideravelmente, visto que, o CIT é composto principalmente por CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} .

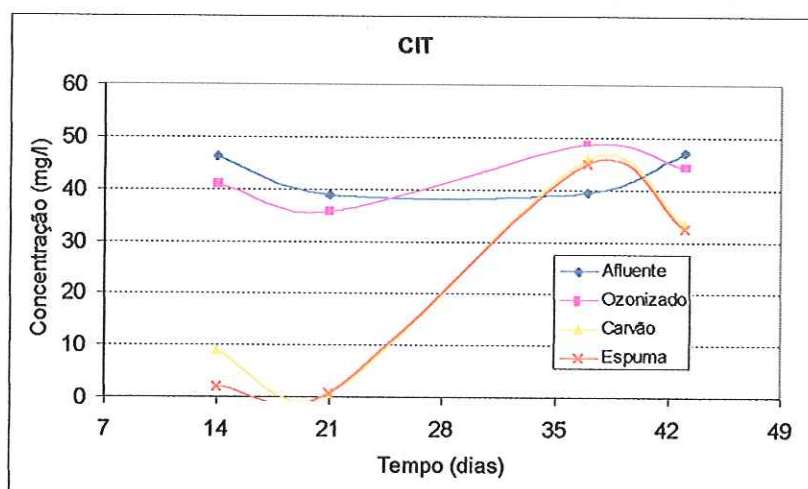


Figura 47 - Variação da concentração de carbono inorgânico total durante a operação do sistema de pós-tratamento.

5.3.2.7 – DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Os valores encontrados de DQO nos testes para a escolha do meio suporte podem ser observados na tabela 57 e na figura 48 e as eficiências de remoção na tabela 58 e na figura 49.

Tabela 57 - Variação de DQO (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	117,6	152,0	137,5	107,0	101,7
Ozonizado	85,8	115,0	92,5	97,7	96,4
Carvão	27,6	28,9	14,3	47,4	59,4
Espuma	71,3	84,5	40,8	73,9	76,6

O pós-tratamento de efluente anaeróbio por ozonização seguida de biofiltro aerado submerso apresentou bons resultados em relação à remoção de DQO, obtendo-se valores de 14,3 mg/L, evidenciando boa eficiência e produzindo efluente de boa qualidade.

Os dois biofiltros aerados submersos apresentaram bons resultados, mas como se pode observar o biofiltro com carvão apresentou sempre resultados melhores que o de espuma. O filtro de carvão atingiu melhor eficiência em menor tempo que o de espuma. Esse resultado não pode ser atribuído somente à adsorção, visto que os filtros foram inoculados com lodo e foram operados por uma semana com o efluente não ozonizado, tempo suficiente para atingir a saturação do carvão ativado, caso não existisse a atividade biológica.

O aumento da DQO nos filtros biológico após o 21º dia de operação foi provavelmente devido ao acréscimo de bicarbonato de cálcio no afluente, que foi necessário para a nitrificação. Mesmo após o acréscimo de bicarbonato o filtro com carvão apresentou melhor resposta que o de espuma.

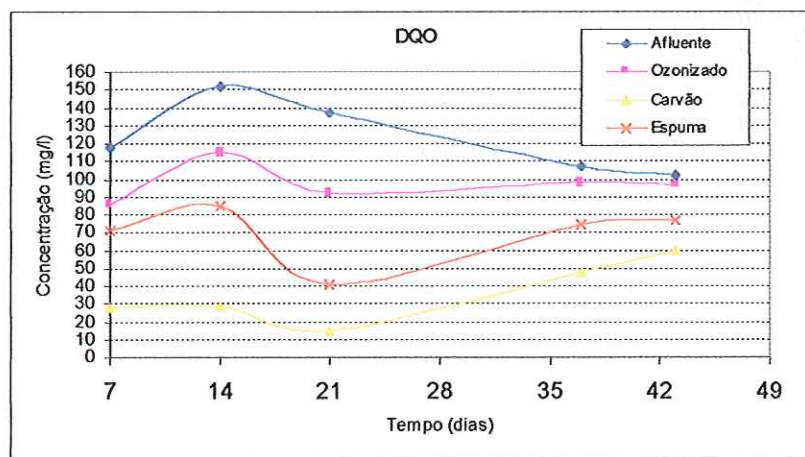


Figura 48 - Variação da DQO durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Os dois meios suportes apresentaram uma boa eficiência, mas o de carvão chegou a valores próximos de 90% de remoção de DQO (14,3 mg/L no 21º dia de operação), e em pouco tempo já havia atingido valores de 80%, produzindo com isso um efluente de excelente qualidade.

Tabela 58 - Eficiência de remoção DQO (%) durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Ozonizado	27,0	24,4	32,7	8,7	5,2
Carvão	76,6	81,0	89,6	55,7	41,7
Espuma	39,4	44,4	70,3	30,9	24,7

Pode-se observar na figura 49, os dois biofiltros aerados submersos forneceram eficiências semelhantes durante o período dos ensaios. Entretanto, o filtro de carvão sempre apresentou valores em torno de 20 a 30% acima do filtro de espuma.

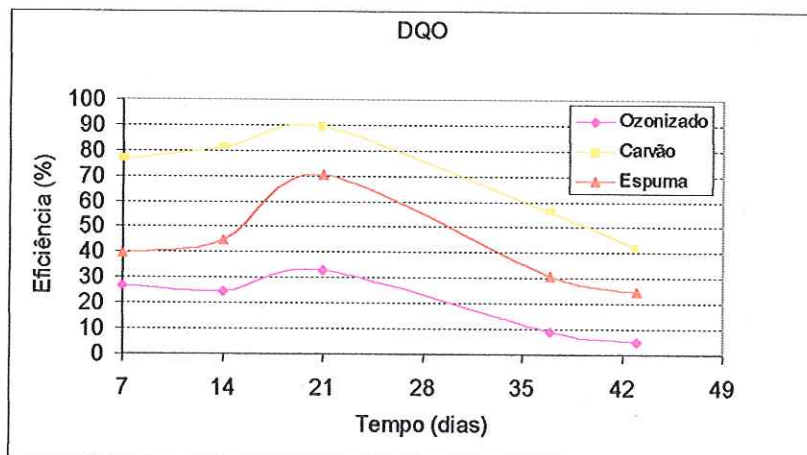


Figura 49 - Variação eficiência de remoção da DQO durante a operação do sistema de pós-tratamento.

5.3.2.8 – SÓLIDOS

5.3.2.8.1 – SÓLIDOS TOTAIS

Os valores encontrados para os sólidos totais nos testes para a escolha do meio suporte podem ser observados nas tabelas 59 a 61 e nas figuras 50 a 52.

Tabela 59 - Valores dos sólidos totais (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	312,0	354,0	336,0	391,0	447,0
Ozonizado	313,0	387,0	313,0	586,0	413,0
Carvão	304,0	315,0	378,0	726,0	588,0
Espuma	301,0	390,0	367,0	746,0	597,0

Tabela 60 - Valores dos sólidos totais voláteis (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	150,0	203,0	208,0	197,0	296,0
Ozonizado	169,0	234,0	253,0	369,0	194,0
Carvão	140,0	190,0	290,0	310,0	298,0
Espuma	150,0	268,0	282,0	324,0	253,0

Tabela 61 - Valores dos sólidos totais fixos (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	162,0	151,0	128,0	194,0	151,0
Ozonizado	144,0	153,0	60,0	217,0	219,0
Carvão	164,0	125,0	88,0	416,0	290,0
Espuma	151,0	122,0	85,0	422,0	344,0

A concentração dos sólidos totais, tanto da parcela fixa como da volátil manteve-se praticamente inalterada após a ozonização bem como após a passagem pelo filtro biológico.

Com relação aos sólidos totais pode-se observar nos efluentes dos biofiltros aerados submersos que a partir do 21º dia ocorreu aumento substancial na concentração. Esse aumento ocorreu após a adição de bicarbonato de cálcio no afluente. Este aumento também foi observado nos sólidos totais voláteis como nos fixos, sendo que este aumento foi muito maior nos sólidos fixos do que nos voláteis.

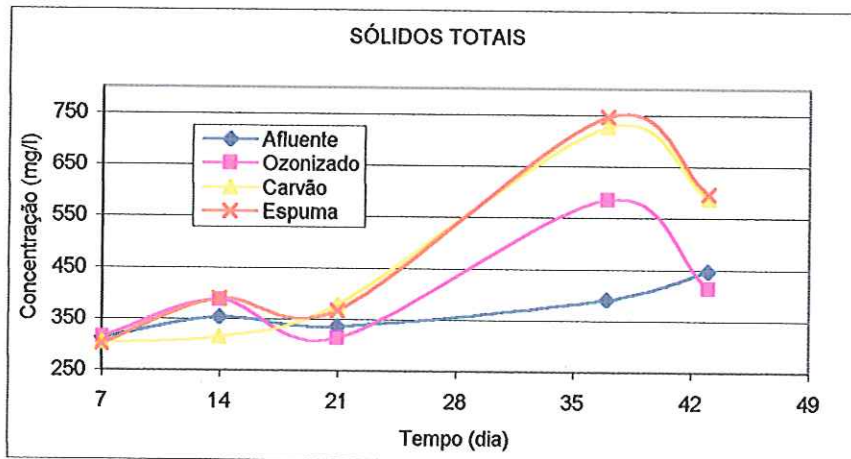


Figura 50 - Variação da concentração de sólidos totais durante a operação do sistema de pós-tratamento.

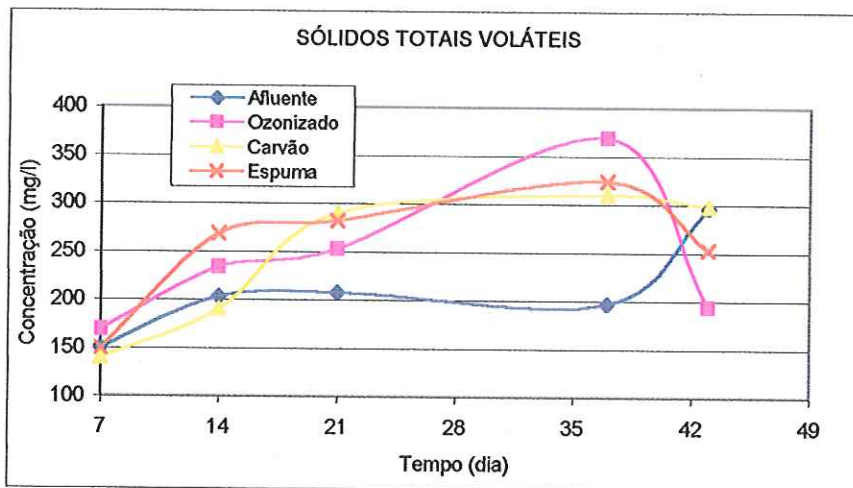


Figura 51 - Variação da concentração de sólidos totais voláteis durante a operação do sistema de pós-tratamento.

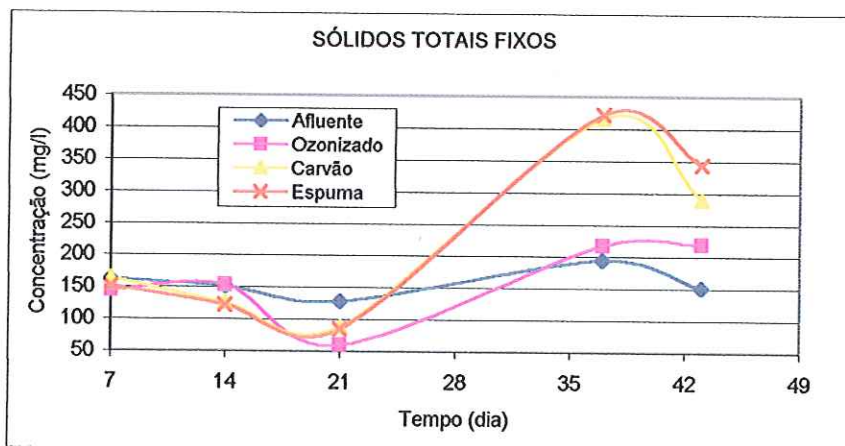


Figura 52 - Variação da concentração de sólidos totais fixos durante a operação do sistema de pós-tratamento.

5.3.2.8.2 – SÓLIDOS SUSPENSOS

Os valores encontrados para os sólidos suspensos nos testes para a escolha do meio suporte podem ser observados nas tabelas 62 a 64 e nas figuras 53 a 55.

Tabela 62 - Valores dos sólidos suspensos totais (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	35,8	20,8	50,4	72,2	55,3
Ozonizado	28,7	16,8	45,5	67,1	36,6
Carvão	8,8	1,6	8,2	7,9	6,8
Espuma	15,0	5,3	10,1	6,6	5,3

Tabela 63 - Valores dos sólidos suspensos voláteis (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	33,5	16,1	46,9	65,9	50,0
Ozonizado	26,5	13,2	42,6	61,6	28,6
Carvão	8,1	0,4	7,4	7,0	6,8
Espuma	12,2	4,7	8,9	6,6	4,1

Tabela 64 - Valores dos sólidos suspensos fixos (mg/L) durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	2,3	4,7	3,5	6,3	5,3
Ozonizado	2,2	3,6	2,9	5,5	8,0
Carvão	0,7	1,2	0,9	0,9	0,0
Espuma	2,8	0,6	1,2	0,0	1,2

A remoção de sólidos suspensos nos biofiltros aerados submersos foi boa, nos quais os meios suportes se comportaram de maneira quase idêntica, apenas com pequenas variações.

Como pode ser observado nas figuras 53 a 55, mesmo com aumento na concentração dos sólidos suspensos no afluente dos biofiltros aerados submersos, não ocorreram variações grandes, com o efluente não apresentando acréscimo de concentração.

Como o bicarbonato de cálcio foi adicionado e dissolvido no afluente aos biofiltros aerados submersos, a concentração dos sólidos suspensos não foi alterada, como era de se esperar.

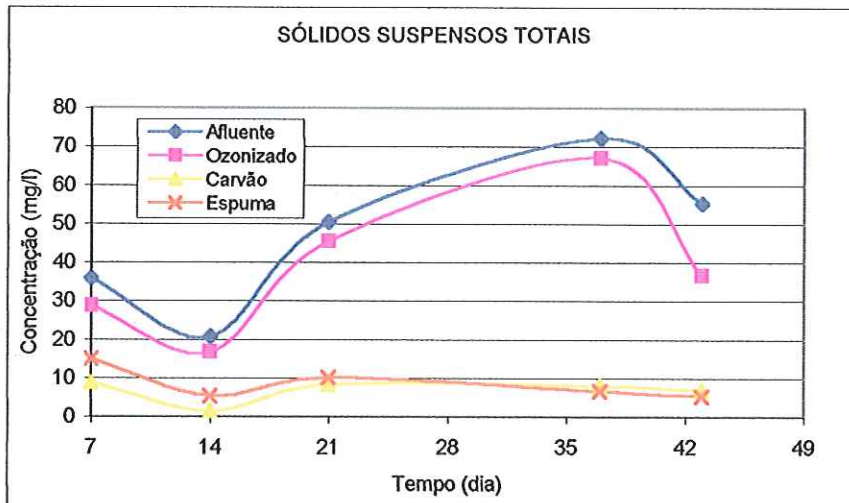


Figura 53 - Variação da concentração de sólidos suspensos totais durante a operação do sistema de pós-tratamento.

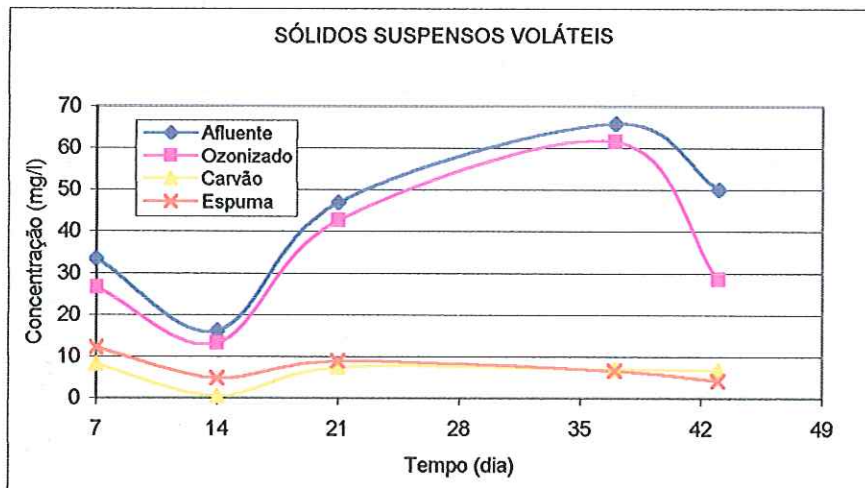


Figura 54 - Variação da concentração de sólidos suspensos voláteis durante a operação do sistema de pós-tratamento.

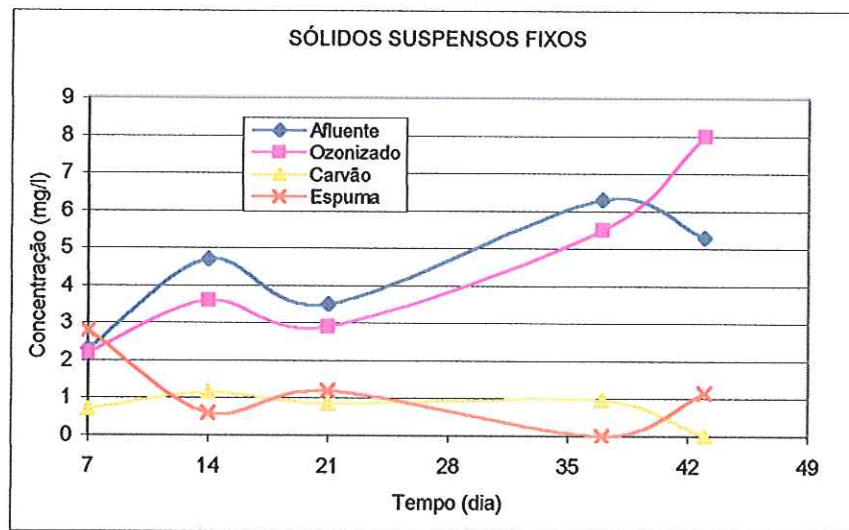


Figura 55 - Variação da concentração de sólidos suspensos fixos durante a operação do sistema de pós-tratamento.

5.3.2.8.3 – SÓLIDOS DISSOLVIDOS

Os valores encontrados para os sólidos dissolvidos nos testes para a escolha do meio suporte podem ser observados nas tabelas 65 a 67 e nas figuras 56 a 58.

Tabela 65 - Valores dos sólidos dissolvidos totais (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	276,2	333,2	285,6	318,8	391,7
Ozonizado	284,3	370,2	267,5	518,9	376,4
Carvão	295,2	313,4	369,8	718,1	581,3
Espuma	286,0	384,7	356,9	739,4	591,7

Tabela 66 - Valores dos sólidos dissolvidos voláteis (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	116,5	186,9	161,1	131,1	246,0
Ozonizado	142,5	220,8	210,4	307,4	165,4
Carvão	131,9	189,6	282,6	303,0	291,2
Espuma	137,8	263,2	273,1	317,4	248,9

Tabela 67 - Valores dos sólidos dissolvidos fixos (mg/L) observados durante a operação do sistema de pós-tratamento.

Amostra	Tempo (dia)				
	7	14	21	37	43
Afluente	159,7	146,3	124,5	187,7	145,7
Ozonizado	141,8	149,4	57,1	211,5	211,0
Carvão	163,3	123,9	87,2	415,1	290,0
Espuma	148,2	121,4	83,8	422,0	342,9

Pode-se observar na figura 57, as concentrações de sólidos dissolvidos voláteis na saída dos filtros, se mantiveram acima dos valores encontrados na sua entrada, com um acréscimo maior a partir da adição do bicarbonato de cálcio.

Com relação aos sólidos dissolvidos fixos, até o 21^o dia os efluentes dos biofiltros aerados submersos apresentaram concentrações abaixo das observadas no afluente. Após o 21^o dia, houve acréscimo substancial nas concentrações dos sólidos dissolvidos fixos, em decorrência do bicarbonato de cálcio adicionado no afluente.

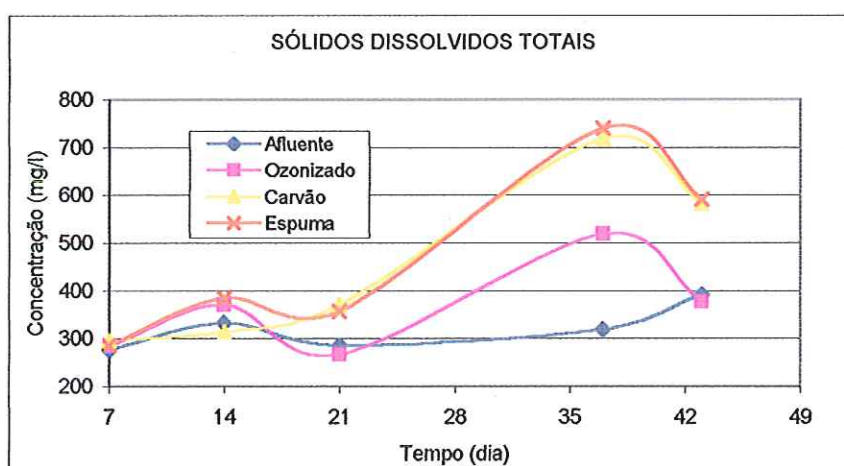


Figura 56 - Variação da concentração de sólidos dissolvidos totais durante a operação do sistema de pós-tratamento.

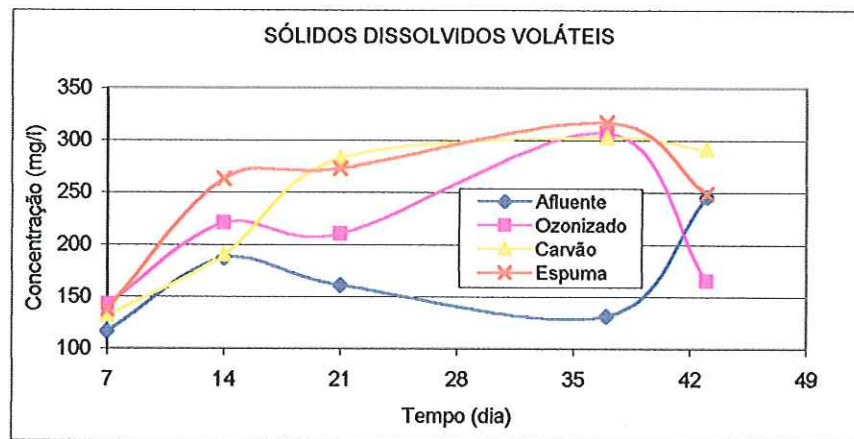


Figura 57 - Variação da concentração de sólidos dissolvidos voláteis durante a operação do sistema de pós-tratamento.

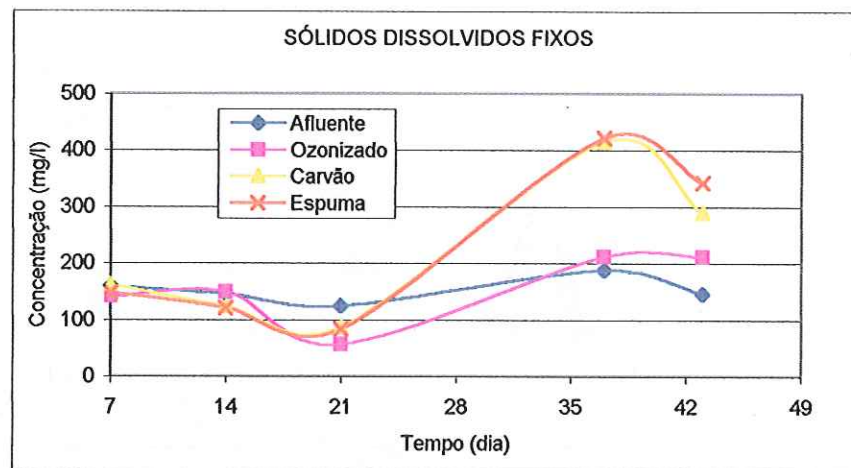


Figura 58 - Variação da concentração de sólidos dissolvidos fixos durante a operação do sistema de pós-tratamento.

5.3.2.9 - BIOFILME

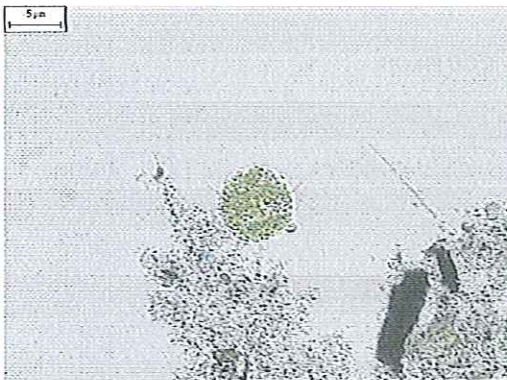
Os biofiltros aerados submersos foram inoculados com lodo proveniente de estação de lodos ativados. Esse lodo foi inserido na coluna junto com parcela do efluente do reator anaeróbio compartimentado na proporção 50% de lodo e 50% de esgoto. Deixou-se esta mistura aerando na coluna por 24 horas, para adaptar o lodo com o efluente e promover maior aderência do biofilme. Após essas 24 horas, iniciou-se a operação do biofiltro aerado submerso com o efluente do reator anaeróbio compartimentado durante uma semana, aumentando-se gradativamente a vazão do esgoto até atingir o valor de operação.

Após essa primeira semana iniciou-se a alimentação contínua dos biofiltros aerados submersos com o efluente já ozonizado e no 15º dia de operação do filtro com o efluente ozonizado, foram retiradas amostras de carvão e espuma para exames de microscopia.

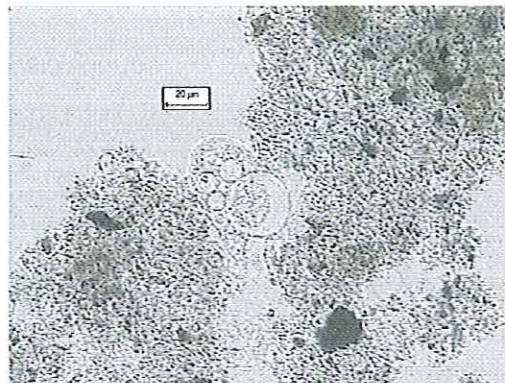
Para a análise do biofilme foram coletadas amostras do carvão e da espuma por meio de registros localizados na parte inferior do filtro.

Os microrganismos identificados nos meios suportes podem ser vistos nas fotografias 19 a 38.

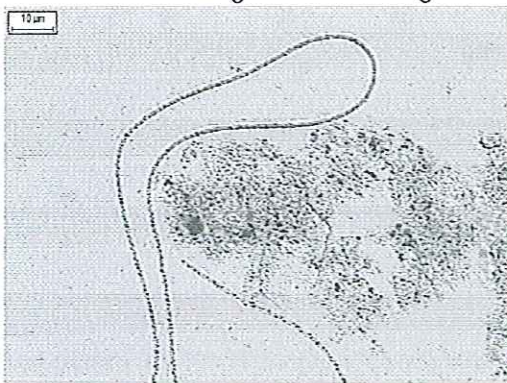
CARVÃO ATIVADO GRANULAR



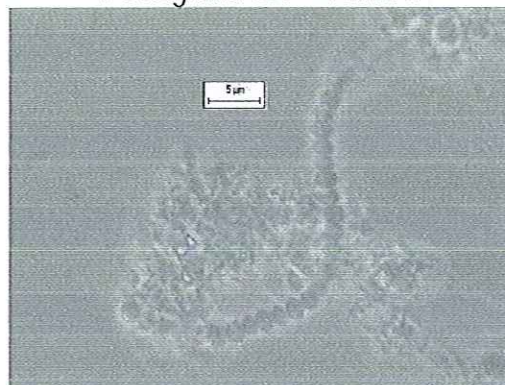
Fotografia 19 - Alga



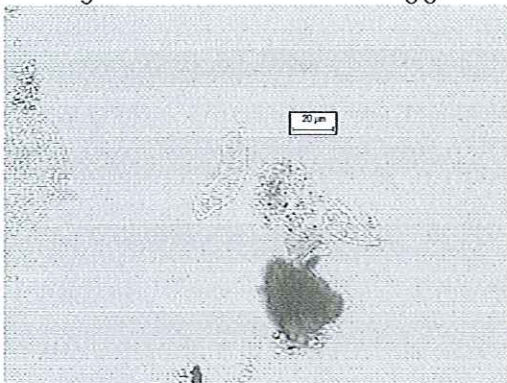
Fotografia 20 - Ameba



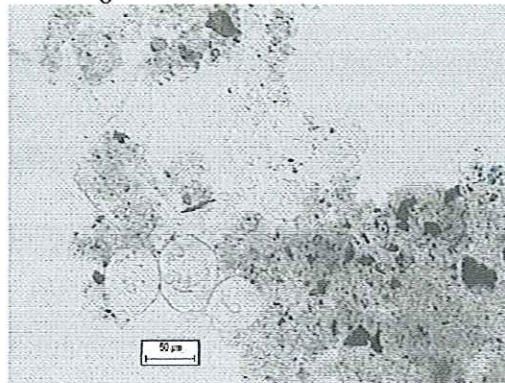
Fotografia 21 - Bactéria Beggiatoa



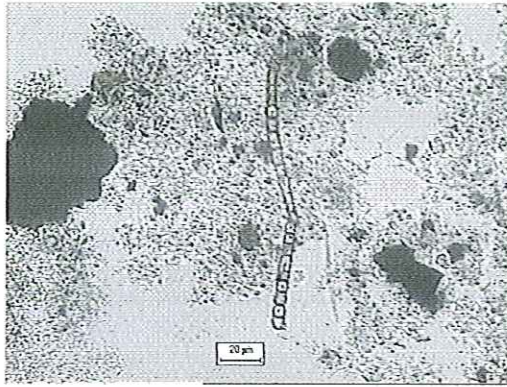
Fotografia 22 - Cadeia de cocos



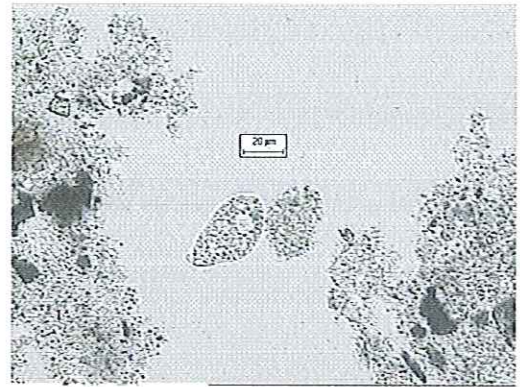
Fotografia 23 - Ciliado livre



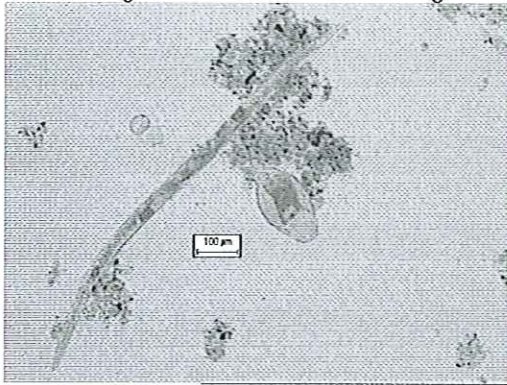
Fotografia 24 - Ciliado pedunculado



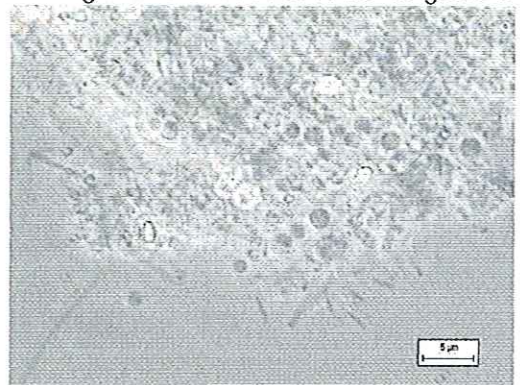
Fotografia 25 - Hifa de fungo



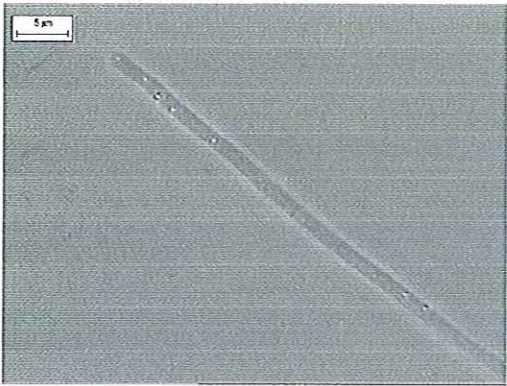
Fotografia 26-Protozoário flagelado



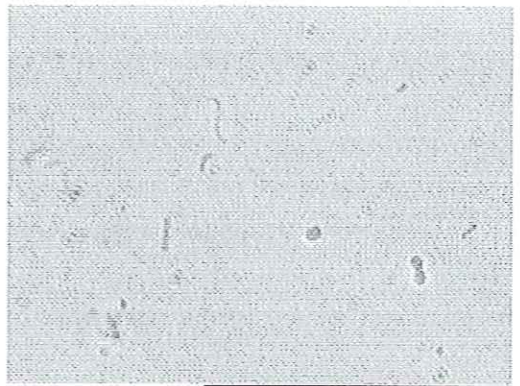
Fotografia 27 -Rotífero e nematóide



Fotografia 28 - Semelhante a nitrosococos

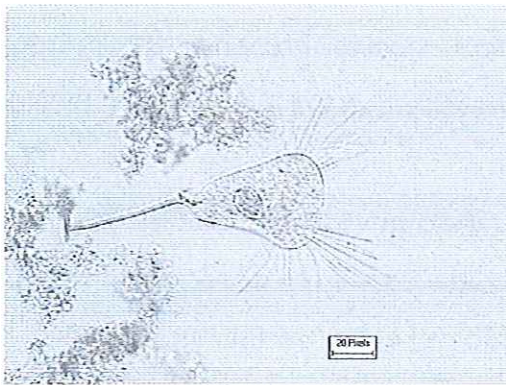


Fotografia 29 - Thiotrix

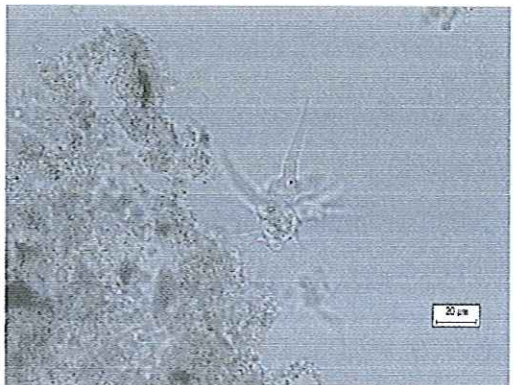


Fotografia 30 - Cocos e bacilos

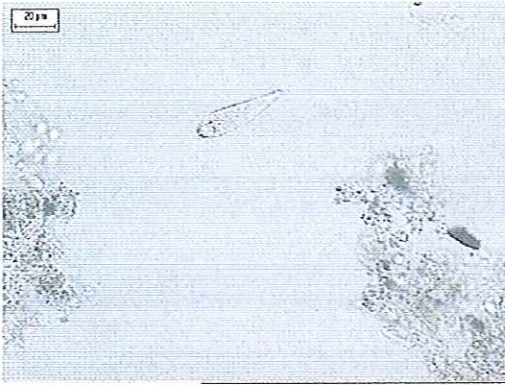
ESPUMA DE POLIURETANO



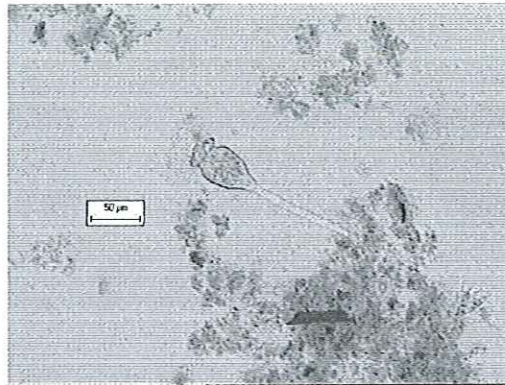
Fotografia 31 - Ciliado suctória



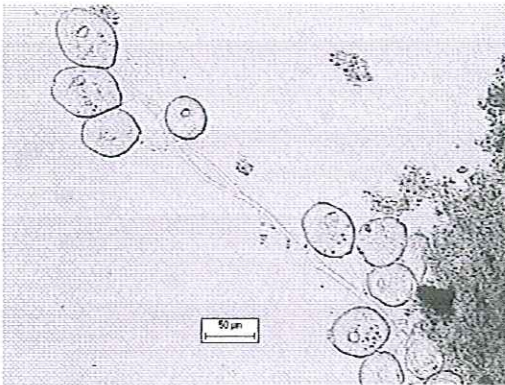
Fotografia 32 - Ameba



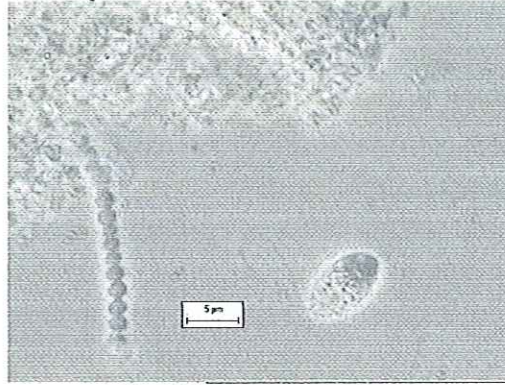
Fotografia 33 - Ciliado livre



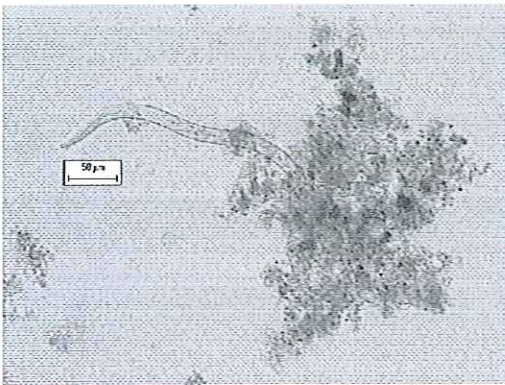
Fotografia 34- ciliado pedunculado



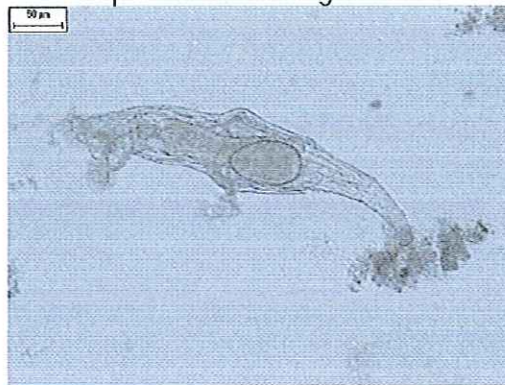
Fotografia 35 - Ciliado pedunculado



Fotografia 36 - Cadeia de cocos e protozoário flagelado



Fotografia 37 - Nematóide



Fotografia 38 - Rotífero

Pode-se observar nas fotografias 19 a 38, os dois filtros apresentaram uma grande diversidade de microrganismos, com a presença de bactérias, fungos, protozoários e metazoários, provavelmente em função dos biofiltros aerados submersos terem sido inoculados.

No biofiltro aerado submerso com carvão ativado granular foi encontrada a bactéria *nitrosococcus* que está relacionada com o processo de nitratação. Este processo pode ser evidenciado quando se analisa as figuras 42 e 43, que

demonstram que o pH e a alcalinidade estão diminuindo no período em que foram coletadas as amostras do lodo.

A presença de fungos também contribui para a afirmação anterior, visto que, os fungos se adaptam bem em ambientes com baixo pH e deficiência de nitrogênio.

Como não foram quantificados os microrganismos, não é possível avaliar a influência dos microrganismos no processo de tratamento. Mas em função dos microrganismos encontrados pode-se afirmar que o processo de tratamento biológico apresenta boas condições de depuração e operação estável.

5.4 – AVALIAÇÃO ECONÔMICA

O objetivo da avaliação econômica é obter estimativas do custo do processo de pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio composto por ozônio – biofiltro aerado submerso.

Para a avaliação econômica do pós-tratamento os custos do tratamento com ozônio e do biofiltro aerado submerso foram calculados em separado.

Os custos do ozônio foram calculados para duas situações, a primeira na qual aplicou-se 10 mg O_3/L em 30 minutos e a segunda em que se aplicou 30 mg O_3/L em 10 minutos. Estas duas situações foram definidas pelos resultados obtidos na superfície de resposta.

Na avaliação dos custos do pós-tratamento foram levantados dados sobre os custos de implantação e custos de operação. Estes valores foram estimados para população de 10.000, 50.000, 100.000 e 200.000 habitantes. Os resultados podem ser observados na tabela 68, 69, 70 e 71.

Na avaliação econômica não se pode deixar de levar em consideração que:

- ✓ Com o tratamento do efluente e seu reúso deixa-se de lançá-lo no meio ambiente e com isso diminuem os impactos nos recursos hídricos, melhorando a qualidade dos rios, lagos e da água subterrânea.

- ✓ Com a melhoria na qualidade dos recursos hídricos, o custo do tratamento da água será menor, visto que, consumirá menos produtos químicos no tratamento, gerando menos lodo e diminuirá o volume de água gasto na limpeza dos filtros.
- ✓ Com o reúso deste efluente tem-se maior oferta de água e, por conseguinte, um aumento na vida útil da estação de tratamento de água.
- ✓ Este efluente pode ser vendido e com isso gerar recursos e diminuir o custo do tratamento.

A Coats Corrente, fabricante das linhas Corrente que consome 70 m³/h de água de reúso proveniente da estação de tratamento de esgotos Jesus Netto, foi a primeira experiência comercial da Sabesp, a qual iniciou em 1998 e tem sido ininterrupto desde então. O esgoto, basicamente doméstico, após tratamento biológico, passa por desinfecção e recebe polímeros. O valor cobrado atualmente é de R\$ 0,46/m³ pelo esgoto tratado utilizado como água bruta. (SABESP, 2001)

A prefeitura de São Caetano – ABC Paulista – foi o primeiro órgão público a fazer convenio com a Sabesp para compra de água de reúso. São consumidos 1000 m³/mês a um custo de R\$ 0,30/m³ comparado a R\$ 0,58/m³ da água potável. A água de reúso é utilizada na rega de jardins e canteiros, lavagens de ruas, calçadas e áreas externas de prédios municipais.

As prefeituras de Barueri e Carapicuíba também compram água de reúso da Sabesp, a um volume de 2000 m³/mês e 1000 m³/mês, respectivamente. A água de reúso está sendo utilizada na lavagem de ruas e pátios, logradouros e veículos, combate a incêndios, irrigação de áreas verdes e desobstrução de galerias de águas pluviais. A água de reúso é proveniente da estação de tratamento de esgotos Barueri a um preço de R\$ 0,30/m³ para ser retirada na estação por caminhões pipa das prefeituras.

Na determinação dos custos foram feitas algumas considerações:

- ✓ Produção de esgoto por habitante: 150 l/d.
- ✓ O consumo de energia elétrica foi estimado em função da potência do equipamento.

- ✓ Custo carvão ativado granular : R\$ 2,00 kg
- ✓ Custos do equipamento de ozonização adotados de BASSANI (2003)
- ✓ Custo energia elétrica: R\$ 0,27267 por KWh (CPFL)
- ✓ Consumo médio de OD : 0,5 kgO₂/kgDBO_{aplicada} (CHERNICHARO, 2001)
- ✓ Custo oxigênio : R\$ 1,00/m³ (White Martins)
- ✓ Custo cal hidratada: R\$ 0,20 kg
- ✓ Cambio : US\$ 1,00 = R\$ 2,90
- ✓ Manutenção: 2% do valor do equipamento por ano.
- ✓ Vida útil: Obra civil : 20 anos

Equipamento : 10 anos

Carvão : 10 anos

Tabela 68 – Custos estimados do ozônio para dose aplicada de 10 mg O₃/L em 30 minutos.

	População (hab)			
	10.000	50.000	100.000	200.000
Equipamento	598.500,00	1.900.000,00	3.050.000,00	4.900.000,00
Obra civil	17.800,00	48.600,00	81.700,00	143.200,00
Energia ele. (mês)	1.200,00	6.000,00	11.900,00	23.800,00
Funcionário	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00
Manutenção	360,00	1.800,00	3.600,00	7.200,00
Implantação	616.300,00	1.948.600,00	3.131.700,00	5.043.200,00
Operação	1.560,00	7.800,00	15.500,00	31.000,00
implantação/hab.	61,60	39,00	31,30	25,20

Tabela 69 – Custos estimados do ozônio para dose aplicada de 30 mg O₃/L em 10 minutos

	População (hab)			
	10.000	50.000	100.000	200.000
Equipamento	1.300.000,00	4.050.000,00	6.600.000,00	10.700.000,00
Obra civil	10.800,00	23.700,00	36.700,00	60.000,00
Energia ele. (mês)	3.600,00	17.900,00	35.700,00	71.500,00
Funcionário	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00
Manutenção	1.100,00	5.400,00	10.800,00	21.600,00
Implantação	1.310.800,00	4.073.700,00	6.636.700,00	10.760.000,00
Operação	5.700,00	24.300,00	47.500,00	94.100,00
implantação/hab.	131,10	81,50	66,40	53,80

Pode-se observar nas tabelas 68 e 69 para as duas situações avaliadas o custo do tratamento com ozônio foi o dobro quando aplicou-se doses de 30 mg O₃/L em 10 minutos. Na primeira situação (tabela 68) o custo de implantação por habitante variou de R\$ 61,60 a R\$ 25,20 e na segunda (tabela 69) situação variou de R\$ 131,10 a R\$ 53,80.

Nas duas situações o custo de implantação do processo de ozonização per capto para uma cidade de 200.000 habitantes foi da ordem de 41% do custo quando comparado com uma cidade de 10.000 habitantes.

Nos ensaios em laboratório as duas dosagens apresentaram a mesma eficiência de tratamento, e no levantamento econômico a dosagem de 10 mg O₃/L apresentou a metade dos custos de implantação e um terço do custo de operação, com isso pode-se concluir que a melhor opção é a situação onde se aplicou 10 mg O₃/L em 30 minutos.

Tabela 70 – Custos estimados do biofiltro aerado submerso

	População (bab)			
	10.000	50.000	100.000	200.000
Equipamento	10.400,00	42.700,00	85.400,00	170.700,00
Obra civil	55.500,00	215.400,00	401.200,00	760.700,00
Carvão	125.000,00	625.000,00	1.250.000,00	2.500.000,00
Oxigênio (mês)	1.600,00	7.800,00	15.600,00	31.200,00
Cal (mês)	1.700,00	8.200,00	16.400,00	32.800,00
Energia ele. (mês)	540,00	2.700,00	5.400,00	10.800,00
Funcionário	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00
Manutenção	400,00	1.600,00	3.200,00	6.400,00
Implantação	190.900,00	883.100,00	1.736.600,00	3.431.400,00
Operação	5.240,00	21.300,00	41.600,00	82.100,00
implantação/hab.	19,10	17,70	17,40	17,20

No levantamento dos custos não foi levado em consideração o aumento da concentração de oxigênio dissolvido ocorrido na ozonização, que diminuiria os custos da aeração. Também não foram levados em conta o custo do terreno.

No levantamento econômico do pós-tratamento com relação a etapa composta pelo biofiltro aerado submerso teve custos da ordem de 30% quando comparados com a ozonização (tabela 68) para uma população de

10.000 habitantes e da ordem de 68% quando comparados com uma população de 200.000 habitantes.

Para uma avaliação do processo de pós-tratamento composto por ozônio e biofiltro aerado submerso, foram feitas estimativas do custo do metro cúbico tratado, que estão apresentados na tabela 71. Esta estimativa não tem a intenção de determinar o valor preciso do metro cúbico tratado e sim estipular uma ordem de grandeza.

Tabela 71 – Estimativa dos custo do pós-tratamento composto por ozônio-BFs para as duas dosagens e tempo de contato do ozônio.

Custo do m ³ tratado	População (hab)			
	10.000	50.000	100.000	200.000
10 mgO ₃ /L – 30 min	0,25	0,19	0,17	0,16
30 mgO ₃ /L – 10 min	0,41	0,30	0,27	0,25

Comparando os valores estimados com os preços praticados pela Sabesp que vende esgoto tratado por R\$ 0,30 o m³, pode-se concluir que o processo de pós-tratamento composto por ozônio – biofiltro aerado submerso é um processo que tudo indica ser economicamente viável.

6 – DISCUSSÕES

* Planejamento Experimental

O planejamento experimental através da metodologia de superfície de resposta mostrou-se uma ferramenta de grande importância na execução da pesquisa, visto que, com um número reduzido de ensaios pode-se prever com um certo grau de confiança o comportamento do fenômeno estudado.

O modelo quadrático apresentou um bom ajuste dos resultados e apresentou também uma boa distribuição dos resíduos, que estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero. Pode-se concluir que o modelo quadrático é adequado para descrever a superfície de resposta na região estudada.

O ajuste do modelo com os resultados experimentais só não foi melhor em função dos desvios padrões observados em alguns ensaios. Essas variações são possivelmente devidas a mudanças nas características do afluente nos dois ensaios e aos próprios fenômenos do processo.

* Ensaio de Ozonização

Com relação à alcalinidade as amostras apresentaram concentrações altas e o pH manteve-se próximo a 7. Com o pH em torno de 7 e com alta concentração de alcalinidade (em torno de 170 mg CaCO₃/L), a reação predominante do ozônio é a reação direta (molecular) que é mais seletiva.

A concentração de ozônio residual foi baixa nas amostras após a ozonização, mas a concentração no off-gás foi maior nos ensaio 7 e 8 onde foram utilizadas as maiores vazões de oxigênio puro.

Com relação ao oxigênio dissolvido, as amostras após a ozonização apresentaram concentrações muito altas chegando na maioria delas a ultrapassar a concentração de saturação. Estas concentrações de oxigênio dissolvido são muito importantes para a etapa seguinte com o tratamento com o biofiltro aerado submerso.

O afluente apresentou concentração alta de sólidos, sendo que a maior parcela destes sólidos está presente na forma dissolvida. Os sólidos, tanto na forma suspensa como na dissolvida, apresentaram uma parcela volátil maior que a fixa.

Concentrações maiores de sólidos no afluente interferem nas reações do ozônio. Todavia, como a maior parcela está na forma dissolvida e praticamente metade desta parcela é volátil, possivelmente haverá boa remoção no processo combinado ozônio - biofiltro aerado submerso.

* Isoterma de adsorção

Com relação aos ensaios de isoterma de adsorção com os três tipos de carvão ativado, pode-se observar que os ensaios apresentaram resultados contraditórios, como por exemplo: a remoção de DQO foi maior no frasco de controle (sem carvão) que nos frascos que continham carvão; frascos com dosagens menores de carvão removiam mais DQO do que os frascos com dosagem maior de carvão. Esta variação nos resultados pode ter sido ocasionada pelo fato do efluente ter floculado nos ensaios.

Em função dos resultados contraditórios, não foi possível a escolha do melhor carvão e a determinação dos parâmetros para o dimensionamento do biofiltro aerado submerso.

Como a utilização do carvão ativado foi como meio suporte para o biofilme e não como meio adsortivo, os ensaios de isoterma foram realizados como critério para escolha do carvão ativado granular que foi utilizado (Carb da Carbomafra)

* Biofiltro Aerado Submerso

Com a troca do efluente do reator anaeróbio fluidificado pelo reator anaeróbio compartimentado, pode-se observar uma grande variação nos resultados de ozonização, visto que, no efluente ozonizado do reator fluidificado chegou-se a remoção de DQO para valores próximos de 60%, e no efluente ozonizado do reator compartimentado a remoção foi de no máximo 32,7%.

Essa diferença deve-se ao fato de que o esgoto bruto do reator compartimentado é mais diluído que o do reator fluidificado. O esgoto bruto afluente do reator compartimentado tem a sua DQO da ordem de 400 a 500 mg/L, já o do reator fluidificado está na ordem de 800 a 1000 mg/L.

O processo de pós-tratamento de efluente anaeróbio por ozonização seguida de biofiltro aerado submerso, apresentou bons resultados, visto que, o seu efluente chegou a alcançar valores de DQO de 14,3 mg/L e eficiência de remoção de DQO da ordem de 90%, evidenciando com isso uma boa eficiência e produzindo um efluente de excelente qualidade.

Com relação ao meio suporte, pode-se observar que os dois meios apresentaram bons resultados, mas o carvão ativado granular apresentou resposta mais rápida e os seus resultados foram significativamente melhores, demonstrando com isso que o carvão ativado granular é melhor meio suporte para o biofiltro aerado submerso em comparação com a espuma de poliuretano.

O processo de pós-tratamento de efluente anaeróbio constituído por ozonização seguido de biofiltro aerado submerso, não só reduz a matéria orgânica bem como diminui a concentração de sólidos suspensos, produz pouco lodo e ainda nitrifica o efluente.

Quando se calculou estequiometricamente a concentração de bicarbonato de cálcio necessária para o processo de nitrificação, não se levou em consideração a alcalinidade já existente no afluente.

Comparando o efluente do sistema de pós-tratamento composto por ozônio – biofiltro aerado submerso com o composto só por biofiltro aerado submerso - resultados obtidos por SOARES (2003), SITÔNIO (2001), HIRAKAWA et al. (2001) e SILVA et al. (2002) - pode-se afirmar que a ozonização precedendo o BFs melhora a qualidade do efluente final.

Os dois filtros apresentaram grande diversidade microbiana, com a presença de bactérias, fungos, protozoários e metazoários. Em função dos microrganismos encontrados pode-se afirmar que o processo de tratamento biológico apresenta boas condições de depuração e operação estável.

Com relação à colonização do meio suporte, pode-se concluir que a inoculação auxiliou nos testes, pois os biofiltros aerados submersos tiveram uma colonização muito mais rápida do que a formação natural do biofilme.

Com relação a viabilidade de reúso do efluente final levando-se em conta os parâmetros analisados pode-se afirmar que:

- Reúso agrícola: satisfaz os padrões utilizados na Tunísia, e com desinfecção atende os critérios da Califórnia e da OMS (para irrigação de culturas prováveis de serem consumidas cruas, campos desportivos e parques públicos).
- Reúso industrial: atende os padrões de água para alimentação de aquecedores de baixa pressão e para torres de refrigeração faz-se necessário a remoção de fósforo e desinfecção.
- Reúso recreacional: atende os critérios para contato secundário e com desinfecção atende os de contato primário.
- Reúso doméstico: atende os critérios para descarga de vaso sanitário e com desinfecção a rega de jardins.
- Reúso para manutenção de vazão de cursos d'água, aquicultura e recarga de aquíferos: necessita de desinfecção.

O efluente final do processo de pós-tratamento composto por ozônio e biofiltro aerado submerso se for submetido à desinfecção atenderá aos critérios para os vários tipos de reúso e aos padrões de lançamento. O reúso agrícola torna-se interessante, visto que, o efluente final apresenta fósforo e nitrato que podem ser consumidos pelas plantas.

Avaliação Econômica

Nos ensaios em laboratório as duas dosagens apresentaram a mesma eficiência de tratamento, e no levantamento econômico a dosagem de 10 mg O₃/L apresentou a metade dos custos de implantação e um terço do custo de operação, com isso pode-se concluir que a melhor opção é a situação onde se aplicou 10 mg O₃/L em 30 minutos.

Comparando os custos encontrados que foram da ordem de R\$ 0,25 a R\$ 0,16 por metro cúbico tratado com os preços praticados pela Sabesp para a venda do esgoto tratado que é de R\$ 0,30 o m³, pode-se concluir que o acréscimo no pós-tratamento de reator anaeróbio pode ser diluído, uma parte na venda desse efluente e outra parte no aumento da oferta de água e na melhoria da qualidade dos recursos hídricos.

7 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e para as condições em que a pesquisa foi realizada conclui-se que:

- O planejamento experimental mostrou-se uma ferramenta de fundamental importância no desenvolvimento da pesquisa científica.
- A ozonização do efluente do tratamento anaeróbio melhora a qualidade deste, removendo entre 30 e 60% da DQO, e ainda oxigena o efluente, auxiliando no tratamento aeróbio posterior.
- O processo de pós-tratamento de esgoto anaeróbio composto por ozônio - biofiltro aerado submerso, produz um efluente de ótima qualidade, não só reduz a matéria orgânica bem como diminui a concentração de sólidos suspensos, produz pouco lodo e ainda nitrifica o efluente.
- O efluente final se for desinfetado atenderá a maioria dos padrões e critérios utilizados para reúso.
- O custo do pós-tratamento do esgoto anaeróbio por ozônio – biofiltro aerado submerso foi de R\$ 0,25 e R\$ 0,16 por metro cúbico de esgoto tratado para uma população de 10.000 e 200.000 habitantes respectivamente. Estes custos comparados com os preços praticados pela Sabesp, demonstra que o investimento no pós-tratamento pode ser diluído com venda do efluente final e ainda tem-se o aumento na oferta de água e melhoria da qualidade dos recursos hídricos.

8 - RECOMENDAÇÕES

- Variar a taxa de aplicação superficial e a carga orgânica volumétrica aplicada no biofiltro aerado submerso.
- Trabalhar com o biofiltro aerado submerso em escala maior.
- Realizar ensaios de desinfecção.
- Medir o consumo de energia elétrica do ozonizador e das bombas.
- Variar o tempo de contato, procurando trabalhar com tempos menores.
- Realizar os ensaios com um biofiltro aerado submerso recebendo o efluente de reator anaeróbio sem ozonização, para comparar com o processo precedido de ozonização.
- Avaliar mais meios suportes, procurando diminuir o preço final do tratamento.
- Realizar bioensaios de toxicidade para melhor avaliação do efluente final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, L. M. (1994). Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación-desnitrificación, in: 'III Taller y Seminario Latino Americano: Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales', p. 55-64, Montevideu, Uruguay
- ABREU, L. M.; MARTIN, GUY; CAUCHI, BERNARD (1994). Utilização de filtro de carvão ativado biológico (CAB) no tratamento de água, eliminação do carbono orgânico dissolvido biodegradável (CODB). In: VI SILUBESA, Simpósio Luso-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Florianópolis, SC, v. 1, Tomo 1, pg. 255-268.
- AZEVEDO NETTO, José M. de (1995). Tratamento de água. Ed. Edgard Blucher Ltda.
- BABLON, G. et al. (1991). Practical application of ozone : principles and case studies. Ozone in Water Treatment, AWWARF-cge. Ed Lewis Publ., pg. 133-136.
- BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. (1995). Planejamento e otimização de experimentos. Editora da UNICAMP, Campinas, São Paulo.
- BERGAMASCO, Rosângela (1996). O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos. Tese, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- BASSANI, L. (2003). Desinfecção de efluentes domésticos por ozonização. Dissertação, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

BOF, V.S., SANT'ANA, T.D., WANKE, R., SILVA, G.M., SALIM, F.P.C., NARDOTO, J.I.O., NETTO, E.S., PEGORETTI, J.M. (2001). ETEs compactas associando reatores anaeróbios e aeróbios ampliam a cobertura do saneamento no estado do Espírito Santo – Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, João Pessoa – PB.

BOUILLOT, P.; BILLEN, G.; SERVAIS, P.; LEVI, Y. (1992). Elimination du carbone organique dissous biodégradable durant la filtration biologique sur charbon actif en grain. *Revue de Sciences de l'Eau*, n. 5, pg. 33-49.

BOURBIGOT, M.; LHERITIER, R.; BENEZET-TOULZE, M. (1981). Traitement biologique de l'eau potable. Mesure de l'activité bactérienne dans les milieux filtrants. *Techniques Sciences Municipales*, 12, pg. 639-648.

BOX, George E.; HUNTER, William G.; HUNTER, J. Stuart (1978). *Statistics for experimenters*, John Wiley & Sons, Inc. EUA.

BRAILE, P. M. & CAVALCANTI, J. E. W. A. (1993) *Manual de tratamento de águas residuárias*, CETESB, 764 p., São Paulo, SP

BRANCO, S. M. (1986). *Hidrobiologia aplicada à Engenharia Sanitária*, CETESB, 3ª ed., 616p., São Paulo, SP

CALVOSA, L. et al (1991). Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation. *Water Research*, vol. 25 nº 8, pg. 985-993.

CAMPOS, J.R. (1989). *Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série*, Tese (livre doc.), Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, SP.

- CETESB (1989). *Microbiologia de lodos ativados, Série Manuais, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 23p., São Paulo, SP*
- CHERNICHARO, Carlos A. L. et al (2001). *Pós-tratamento de efluente de reatores anaeróbios, SEGRAC editora e gráfica, Belo Horizonte, 544 pg.*
- COLLINS, G. A. et al (1996). *Anaerobic treatment of low-strength domestic wastewater using an anaerobic expanded bed reactor. Journal of Environmental Engineering, v. 124, n. 7, 652-659p.*
- CORNELL, John A.; KHURI, André L. (1987); *Response surfaces designs and analyses, Marcel Dekker, Inc. New York, EUA.*
- CORSEUIL, Henry X. (1984). *Carvão Ativado: uma nova tecnologia no tratamento da drenagem ácida de minas de carvão. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.*
- COSTERTON, J.W. (1995). *Microbial biofilms. Annual Reviews in Microbiology, v. 49, p. 711-745.*
- CROOK, James (1993). *Critérios de qualidade da água para reúso. Revista DAE, nº 174, nov/dez. Trad. de Hilton Felício dos Santos.*
- DI BERNARDO, L. (1989). *Ozonização. Apostila da Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos. 47p.*
- DI BERNARDO, Luiz (1992). *Método e técnicas de tratamento de água. ABES, Rio de Janeiro*
- DI MATTEO, M. L. (1992). *Influência da pré-ozonização na coagulação - floculação utilizando o cloreto férrico como coagulante. Campinas. 249p. Dissertação, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.*

- DROSTE, R.L. (1997). Theory and practice of water and wastewater treatment. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- EIKELBOOM, D. H. (2000). Process control of activated sludge plants by microscopic investigation, Manual, Asis/IWA, 156p., Londres, Reino Unido
- FARVARDIN, M. R. & COLLINS, A. G. (1989). Preozonation as an aid in the coagulation of humic substances-optimum preozonation dose. *Water Research*, v. 23 (3), pg. 307-316, Sep.
- FORD, D.L. & W. W. ECKENFELDER, Jr (1970). *Water pollution control: experimental procedures for process design*, Pemberton Press, New York.
- FRANCISCO JR., Rubens et al (1989). Ozonização para remoção de algas e matéria orgânica em ETAs. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belém.
- FREITAS, Amadeu da R. (1981). Carvão ativado um recurso valioso na recuperação da qualidade de águas poluídas. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Fortaleza.
- GÄHR, F.; HERMANUTZ, F.; OPERMANN, W. (1994). Ozonation - an important technique to comply with new german laws for textile wastewater treatment. *Water Science Technology*, v. 3, pg. 255-263.
- GAID, K. (1981). *Modes d'élimination des composés sur filtres : cas d'un support inerte et adsorbant, cas d'un support consommable et non adsorbant*, Université de Rennes, Thèse de doctorat.

- GASI, Tânia M. T. et al (1989). *Aplicação de ozônio para melhoria do efluente de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB)*. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belém, pg. 3-23.
- GILLI, G.; SCURSATONI, L.; PALIN, L.; BONO, R.; CARRARO, E.; MEUCCI, L. (1989). *Water disinfection a relationship between ozone and aldehydes production*. In: THE NINTH OZONE WORLD CONGRESS. New York, Proceedings. USA.
- GONÇALVES, RICARDO F. et al. (2003). *Desinfecção de efluentes sanitarios, Projeto PROSAB, RiMa, 438p.*
- HAMANN, C.L. & MCEWEN, B. (1991). *Potable water reuse*. *Water Environment & Technology*, 3, pg. 74-80.
- HELMER, R., HESPANHOL, I., SALIBA, L. J. (1991). *Public health criteria for the aquatic environment: recent who guidelines and their application*. *Water Research*, v. 24 (2), pg. 35-42.
- HENZE, M. (1997). *Wastewater treatment*. Springer, New York.
- HESPANHOL, I., PROST, A. M. E. (1993). *Who guidelines and national standards for reuse and water quality*. *Water Research*, pg. 1-6.
- HIRAKAWA, C., PIVELI, R.P., ALEM SOBRINHO, P. (2001). *Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluentes de reator UASB – Estudo em escala piloto com esgoto sanitário*. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, João Pessoa – PB.
- HOIGNÉ, J. & BADER, H. (1983). *Rate constants of reaction of ozone with organic compounds in water*. *Water Research*, v. 17 (9), pg 173-183, Sep.

ISAAC, Ricardo de L. (1993). *Controle de trihalometanos em sistemas de abastecimento: remoção por adsorção em colunas de carvão ativado granular em estações de tratamento de água*. São Paulo. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

JENKINS, D.; RICHARD, M. G. & DAIGGER, G. T. (1993). *Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming*, 2ª ed., Lewis Publishers, Inc., 193p., Estados Unidos.

KARRER, N. J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. (1997). *Applicability test for combined biological - chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds*. *Water Research*, v. 3, n. 5, pg. 1013-1020.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. (1991). *Ozone in water treatment : application and engineering*. Lewis Publishers, 569 p.

LAVRADOR FILHO, J. (1987). *Contribuição para entendimento do reúso planejado da água e algumas considerações sobre possibilidades de uso no Brasil*. São Paulo, 198p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

LAVRADOR FILHO, J. (1989). *Algumas considerações sobre reúso planejado de água para fins industriais na Região Metropolitana de São Paulo*. *Revista Bio*, nº 31, São Paulo.

LEEUWEN, J. Van (1995). *Reclaimed water - an untapped resource*. *Desalination* nº 106, pg. 233-240.

MANCUSO, Pedro C. S. (1992). *O reúso da água e sua possibilidade na Região Metropolitana de São Paulo*. Tese (Doutorado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.

- MARCHIORETO, M. M. (1999). *Ozonização seguida de coagulação/floculação e flotação como pós-tratamento do efluente de reator anaeróbio com chicanas tratando esgoto sanitário*. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos.
- MARIANNO, Cláudio L. (1989). *Utilização do ozônio e do cloro na remoção de ferro - avaliação técnica*. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belém.
- McCLURG, S. (1995). *Water recycling, western water*. Water Education Foundation, jan/fev, 4.
- MENDONÇA, N. M. (1999). *Caracterização do material suporte e estudo da partida de um reator anaeróbio de leito expandido utilizado no tratamento de esgoto sanitário*. Dissertação, Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos.
- METCALF & EDDY (1991). *Wastewater Engineering: treatment, disposal, reuse*, 3ª ed., McGraw-Hill, 1334p., Nova York, Estados Unidos
- NARKIS N. and Schneider-Rotel M. (1980). *Ozone induced biodegradability of a non-ionic surfactant*. Wat. Res. 14, 1225
- NEBEL, C. (1981). *Ozone*. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. ed. *Encyclopedia of chemical technology*. 3rd edition. Wiley, new York. pg. 683-713.
- POSTMA, T. & STROES, J. A. P. (1968). *Lipid screening in clinical chemistry*. Clin. Chim. ACTA, V. 22.
- POVINELLI, Silvia C. S. (1999). *Cinética, hidrodinâmica e biomassa em reator anaeróbio compartimentado alimentado com esgoto sanitário*. Tese, Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos.

PREVOST, M.; DESJARDINS, R.; ARCOUETTE, N.; DUCHESNES, D.; COALLIER, J. (1990). Etudes de la performance de filtres à charbon actif biologique (CAB) en eau froides. *Sciences et Techniques de l'Eau*, 23 (1), pg. 25-30.

RIBEIRO, R. (2001). Influência do tipo de substrato na dinâmica de formação do biofilme em matrizes de espuma de poliuretano. Dissertação, Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos.

RICE, R. G. (1980). Ozone for the treatment of hazardous materials. *Aiche Symposium series*, v. 77, n. 209, pg. 79-83.

RIPER, C. V. et al (1996). Water reclamation and reuse. *Water Environment Research*, vol. 68, nº 4.

ROOK, J. J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Journal of Water Treatment Examination*. n. 23, pg. 234-243.

SABESP (2001). *Informações Sabep*. Elaborado pela superintendência de comunicação

SAIA, FLÁVIA T. (1999). Remoção de cor de efluentes de industria têxtil por processo avançado de oxidação. Dissertação, Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos.

SANTOS, Carlos L. dos (1992). *Tecnologias de reúso aplicadas ao abastecimento de água potável e industrial na Baixada Santista*. São Paulo, Tese (Doutorado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.

SEDLAK, R. (1991). *Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: principles and practice*. Lewis Publishers, New York.

- SERVAIS, P.; BILLEN, G. (1992). Devenir du CODB dans une usine de production d'eau potable : application à Méry-sur-Oise, Rapport final, Université Libre de Bruxelles pour le SEDIF (GTE), Août.
- SETTI, Maria do C. B. de C. (1995). Reúso de água condições de contorno. São Paulo. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- SILVA, G.M. da, WANKE, R., SANT'ANA, T.D., PEGORETTI, J.M., GONÇALVES, R.F. (2002). Pequenas estações 'anaeróbio-aeróbio' de alta taxa para tratamento secundário de esgoto sanitário no Brasil. In: Anais do XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental. AIDIS, Cancun, México.
- SITÔNIO, Camila P. (2001). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios utilizando biofiltro aerado submerso. Dissertação, Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos.
- SOARES, Leonardo V. (2003). Pós-tratamento de esgoto sanitário tratado em reator anaeróbio compartimentado utilizando biofiltro aerado submerso. Dissertação, Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos.
- SOUZA, Carolina A de (2003). Adensamento e desaguamento de lodos gerados em estação de tratamento de água - Estudo de caso: ETAs 3 e 4 (SANASA-Campinas). Dissertação, Escola Politécnica, USP. São Paulo.
- SPEECE, R. E. (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Nashville, Archae Press. 393 pg.
- STAEHELIN, J. & HOIGNÉ, J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hidroxide ions and hydrogen peroxide. Science Technology, v. 16 (10), pg. 676-681, Oct.

STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER
(1995). APHA. Washington D. C., American Publications Health Association.

19^a ed.

STICKLAND, L. H. (1951). The determination of small quantities of bacteria by means of biuret reaction, *J. Gen. Microbiol*, V. 5.

TAVARES, C.R.G. (1992). Tratamento aeróbio de efluentes em bio-reatores de leito fluidizado trifásico. Tese, COPPE, UFRJ.

THOMAS, O. Et al. (1999). TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. *Talanta* v. 50, p. 743-749.

TOMEI, M. C.; LEVANTESI, C.; ROSSETTI, S. & TANDOI, V. (1999). Microbiological characterisation of pure culture and its relevance to modelling and control of bulking phenomena, *Water Science and Technology*, 39 (1), p. 21-29

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R. & CASE, C. L. (1998). *Microbiology – An Introduction*, 6th ed., The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 832 p., Estados Unidos

VAN HAANDEL, A. & MARAIS, G. (1999). O comportamento do sistema de lodo ativado. *Epgraf*, Campina Grande, 488 p.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M. et al. (1990). Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiological Reviews*. V. 54, n. 1, p. 75-87.

WEF (1995). *Wastewater biology: The microlife*, A Special Publication, Water Environment Federation, Virginia, Estados Unidos.