Campus de São Carlos

OZONIZAÇÃO DE ESGOTO SANITÁRIO:
ESTUDO DA HIDRODINÂMICA,
TRANSFERÊNCIA DE MASSA E INATIVAÇÃO
DE MICRORGANISMOS INDICADORES

LEONARDO VIEIRA SOARES

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Leonardo Vieira Soares

OZONIZAÇÃO DE ESGOTO SANITÁRIO: ESTUDO DA
HIDRODINÂMICA, TRANSFERÊNCIA DE MASSA E
INATIVAÇÃO DE MICRORGANISMOS INDICADORES

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel

São Carlos

2007

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

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

S676	<p>Soares, Leonardo Vieira</p> <p>Ozonização de esgoto sanitário : estudo da hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de microorganismos indicadores / Leonardo Vieira Soares ; orientador Luiz Antonio Daniel. -- São Carlos, 2007.</p> <p>Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2007.</p> <p>1. Ozônio. 2. Hidrodinâmica. 3. Transferência de massa. 4. Inativação. 5. Microorganismos indicadores. I. Título.</p>
------	---

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **LEONARDO VIEIRA SOARES**

Tese defendida e julgada em 27/09/2007 perante a Comissão Julgadora:

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

APPROVADO

Prof. Dr. **NIVALDO APARECIDO CORRÊA**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **CLÓVIS WESLEY OLIVEIRA DE SOUZA**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

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

APPROVADO

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

Aprovado

Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia (Hidráulica e Saneamento)

Prof. Associado **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

*“Dedico este trabalho aos meus pais
Everaldo Júnior e Maria Enilda, grandes
incentivadores de minhas realizações e a
Camila por todo seu amor e apoio.”*

Agradeço...

a Deus, sempre um amigo fiel;

ao Professor Luiz Antonio Daniel, pela orientação e dedicação ao desenvolvimento desta pesquisa, por sua confiança e constante boa vontade em atender-me sempre que solicitado;

aos Professores Harry Edmar Schulz e Nivaldo Corrêa, pela ajuda dispensada durante a realização dos ensaios hidrodinâmicos no Laboratório de Hidráulica Ambiental;

ao Professor Benedito Aparecido, por sua orientação e supervisão durante a realização do estágio no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE);

aos Professores José Roberto Campos e Marco Reali, pelos conselhos e ajuda durante os anos de pesquisa em São Carlos;

aos meus irmãos Fabiano e Natália e minha querida sobrinha Maria Eliza;

à Camila por todo amor, carinho e apoio;

a minha segunda família: meus tios Marieta e Juvenal e meus primos Cacá, Neto e Guga;

ao amigo Márcio Ricardo Salla, pela amizade e ajuda durante o desenvolvimento desta pesquisa;

à amiga Ivete Lopes, por sua constante boa vontade em ajudar aos seus amigos e, especificamente, pela sua contribuição nesta pesquisa de doutorado;

aos amigos de sempre Sérgio Siebra e Bethânea, Sérgio Brasil e Andréa, Giovanni Penner e Josi, André Coelho, André Mineiro, Neyson Mendonça, Romeu Gadotti, Renato Siman, Alyson Carraro Borges, João Fernandes, José Eduardo, Alexandre K. Soares, Karina Querne e Luciana Peixoto;

aos amigos do LATAR Luci Sartori, Patrícia Bilotta, Gustavo Prado, Rodrigo Moruzzi e Gustavo Silva;

aos técnicos do Laboratório de Saneamento Paulo Fragiácomo, Júlio Cesar Trofino e Cidinha, muito obrigado pela amizade e pelos auxílios nas análises de laboratório, e a Glauci, técnica do Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas (LATAR);

a todos os funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento e, em especial, à Rose pela sua constante alegria e boa vontade; a Edson Cornetta e Luis Muzzeti pela ajuda prestada na montagem da instalação experimental; e à Fernanda Struzziatto, Flávia Canova, Pavi, Sá e André por toda ajuda e informação;

aos funcionários da Oficina Mecânica de Motores da EESC, pela ajuda dispensada na construção da coluna de ozonização;

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo fornecimento da bolsa de estudos, nº processo 02/13378-7;

a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

Sumário

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xv
Lista de Símbolos	xvii
Resumo	xix
<i>Abstract</i>	xxi
1. Introdução.....	1
2. Objetivos	5
3. Revisão Bibliográfica	7
3.1. Histórico e aplicação do ozônio	7
3.2. Propriedades físicas e químicas do ozônio.....	10
3.3. Química do ozônio em soluções aquosas.....	11
3.4. Geração de ozônio.....	13
3.5. Câmaras de contato	14
3.6. Transferência de Massa.....	15
3.7. Cinética de desinfecção do ozônio.....	20
3.8. Inativação de microrganismos pelo ozônio.....	27
3.9. Fatores que afetam a desinfecção por ozônio	30
3.10. Microrganismos indicadores	30

3.10.1. Escherichia coli	32
3.10.2. Colifagos	33
3.10.3. Clostridium perfringens	34
4. Material e Métodos	35
4.1. Instalações experimentais	35
4.1.1. Coluna de ozonização	36
4.1.2. Pontos de coleta da coluna de ozonização	39
4.1.3. Frasco lavador de gás	40
4.1.4. Gerador de ozônio	41
4.1.5. Instalação experimental no CRHEA	42
4.1.6. Instalação experimental na ETE/USP São Carlos	44
4.2. Experimento I: Caracterização hidrodinâmica das bolhas de ozônio	47
4.2.1. Ensaios com radiação gama	50
4.2.2. Ensaios de velocimetria a laser (VLPI)	59
4.2.3. Determinação do diâmetro das bolhas de ozônio	67
4.2.4. Ensaios de desinfecção	69
4.3. Experimento II: Ensaios de desinfecção para sistema em batelada	72
4.4. Experimento III: Ensaios de desinfecção para sistema contínuo	74
4.5. Métodos analíticos e procedimentos para exames microbiológicos	79
4.5.1. Calibração do gerador de ozônio	79
4.5.2. Caracterização físico-química	83
4.5.3. Concentração de ozônio residual e no off-gas	85
4.5.4. Balanço de massa do ozônio dissolvido	85
4.5.5. Métodos microbiológicos	87
4.6. Métodos de análise dos resultados	95
5. Resultados e Discussão	99
5.1. Calibração do gerador de ozônio	99
5.2. Resultados do Experimento I	101
5.2.1. Concentração das bolhas ascensionais de ozônio	101
5.2.2. Campos de velocidade das bolhas ascensionais de ozônio	108

5.2.3. Diâmetro das bolhas ascensionais de ozônio	115
5.2.4. Ensaio de desinfecção.....	125
5.3. Resultados do Experimento II.....	146
5.3.1. Temperatura, pH e alcalinidade total	152
5.3.2. Remoção de matéria orgânica	154
5.3.3. Inativação de microrganismos indicadores	161
5.3.4. Balanço de massa do ozônio dissolvido.....	181
5.3.5. Interferência de sólidos e turbidez	184
5.4. Resultados do Experimento III	187
5.4.1. Remoção de matéria orgânica	188
5.4.2. Inativação de microrganismos indicadores	191
5.4.3. Balanço de massa do ozônio dissolvido.....	193
5.4.4. Parâmetros físico-químicos.....	195
5.4.5. Comparação entre batelada e contínuo	198
5.4.6. Ensaio com corante azul de metileno	201
6. Conclusões.....	209
7. Recomendações.....	211
8. Referência Bibliográfica	213
APÊNDICE.....	221

Lista de Figuras

Figura 3. 1 – Reação do ozônio em soluções aquosas. Fonte: Masten & Davies (1994) pág. 183a.	12
Figura 3. 2 – Esquema simplificado de um gerador básico de ozônio. Fonte: adaptado da U.S. EPA (1999a).....	13
Figura 3. 3 – Modelo da Teoria do Duplo Filme.	16
Figura 4. 1 – Desenho e fotografia da coluna de ozonização em acrílico (cotas em milímetro).....	37
Figura 4. 2 – Detalhes da coluna de ozonização em acrílico: (a) e (b) base da coluna de ozonização; (c) topo da coluna de ozonização; (d) difusor.....	38
Figura 4. 3 – Desenho esquemático da base e do topo da coluna de ozonização (medidas em milímetro).....	38
Figura 4. 4 – Sistema de coleta de amostras: (a) vista geral; (b) painel de controle; (c) coleta de amostras; (d) válvula pneumática; (e) válvula reguladora da pressão para abertura e fechamento das válvulas pneumáticas.....	40
Figura 4. 5 – Frasco lavador de gás.....	41
Figura 4. 6 – Sistema gerador de ozônio e rotâmetro.	42
Figura 4. 7 – Fotografia obtida durante os ensaios com o sistema de radiação gama. ...	43
Figura 4. 8 – Fotografia obtida durante os ensaios com o sistema laser.	43
Figura 4. 9 – Fotografia obtida durante os ensaios de calibração do gerador de ozônio.	44
Figura 4. 10 – Fotografia da instalação experimental da ETE/USP São Carlos: (a) coluna de ozonização auxiliar em PVC; (b) coluna de ozonização principal; (c) painel	

de automação; (d) suporte do frasco lavador de gás; (e) bomba dosadora; (f) caixa elétrica com inversor de frequência.	46
Figura 4. 11 – Equipamentos da instalação experimental da ETE/USP São Carlos: (a) bomba centrífuga; (b) bomba dosadora; (c) registros para controle do fluxo de água e esgoto; (d) reservatório de esgoto.	47
Figura 4. 12 – Esquema geral para aquisição das concentrações de ar pela técnica de raios gama.	51
Figura 4. 13 – Instalação experimental para ensaio com cézio-137: (a) coluna de ozonização; (b) invólucro de chumbo que contém a fonte de cézio-137; (c) invólucro de chumbo que contém o tubo fotomultiplicador; (d) pesos para equilibrar os suportes de chumbo; (e) sentido da emissão dos raios gama.	52
Figura 4. 14 – Instalação experimental para ensaio com cézio-137: (a) aparelho analisador; (b) tubo fotomultiplicador acoplado ao invólucro de chumbo; (c) alinhamento dos invólucros de chumbo com a coluna de ozonização.	53
Figura 4. 15 – Perfil da coluna de ozonização nos ensaios da técnica de radiação gama (cotas em metro).	54
Figura 4. 16 – Esquema geral para aquisição das imagens das bolhas de ozônio durante os ensaios de velocimetria a laser.	59
Figura 4. 17 – Equipamento laser a vapor de cobre.	60
Figura 4. 18 – Plano de luz laser formado pelo gerador fibresheet.	62
Figura 4. 19 – Perfil da coluna de ozonização definido nos ensaio de velocimetria a laser (cotas em metro).	63
Figura 4. 20 – Imagens da régua de calibração: (a) imagem captada e utilizada para calibração da posição de interesse (tempo de exposição = 32,436 milissegundos e nível de preto = 500); (b) régua inserida na coluna de ozonização e iluminada pelo feixe de luz laser.	65
Figura 4. 21 – Região de estudo e pontos experimentais do Experimento II.	72
Figura 4. 22 – Esquema geral das instalações hidráulicas na ETE São Carlos/USP.	76
Figura 4. 23 – Titulação de iodeto de potássio ozonizado: (a) amostra acidificada; (b) amostra com coloração amarelo-palha; (c) amostra final.	80

Figura 5. 1 – Relação entre a produção de ozônio ($\text{g O}_3/\text{h}$) e a vazão de ozônio ($\text{L}_\text{g}/\text{h}$).	101
Figura 5. 2 – Relação entre a concentração das bolhas ascensionais de ozônio e a altura da coluna de ozonização: ensaios A a F ($\text{NA} = 1,02 \text{ m}$).	102
Figura 5. 3 – Relação entre a concentração de bolhas ascensionais de ozônio e a altura da coluna de ozonização: ensaios G a L ($\text{NA} = 1,52 \text{ m}$).	103
Figura 5. 4 – Relação entre a concentração de bolhas ascensionais de ozônio e a altura da coluna de ozonização: ensaios M a R ($\text{NA} = 1,92 \text{ m}$).	103
Figura 5. 5 – Relação entre a concentração de bolhas de ozônio e a vazão aplicada de ozônio ($\text{NA} = 1,02 \text{ m}$).	106
Figura 5. 6 – Relação entre a concentração de bolhas de ozônio e a vazão aplicada de ozônio ($\text{NA} = 1,52 \text{ m}$).	107
Figura 5. 7 – Relação entre a concentração de bolhas de ozônio e a vazão aplicada de ozônio ($\text{NA} = 1,92 \text{ m}$).	107
Figura 5. 8 – Campo de velocidade médio para o conjunto: $\text{NA} = 1,92 \text{ m}$, Seção 7 e vazão aplicada de ozônio de $197 \text{ L}_\text{g}/\text{h}$	109
Figura 5. 9 – Relação entre a velocidade média das bolhas de ozônio e a altura da coluna de ozonização ($\text{NA} = 1,02 \text{ m}$).	110
Figura 5. 10 – Relação entre a velocidade média das bolhas de ozônio e a altura da coluna de ozonização ($\text{NA} = 1,52 \text{ m}$).	111
Figura 5. 11 – Relação entre a velocidade média das bolhas de ozônio e a altura da coluna de ozonização ($\text{NA} = 1,92 \text{ m}$).	111
Figura 5. 12 – Comparação entre as velocidades determinadas nos ensaios B/F e M.	113
Figura 5. 13 – Relação entre a velocidade ascensional das bolhas de ozônio e a vazão aplicada de ozônio.	114
Figura 5. 14 – Distribuição dos diâmetros das bolhas para $\text{NA}=1,92\text{m}$ /Seções 1, 9 e 18.	117
Figura 5. 15 – Distribuição dos diâmetros das bolhas para $\text{NA}=1,52\text{m}$ /Seções 1, 8 e 14.	118

Figura 5. 16 – Distribuição dos diâmetros das bolhas para $NA=1,02\text{m/Seções } 1, 5 \text{ e } 9$	118
Figura 5. 17 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,02 \text{ m/Seção } 1/Q = 76 \text{ L}_g/\text{h}$	119
Figura 5. 18 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,02 \text{ m/Seção } 5/Q = 76 \text{ L}_g/\text{h}$	120
Figura 5. 19 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,02 \text{ m/Seção } 9/Q = 76 \text{ L}_g/\text{h}$	120
Figura 5. 20 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,52 \text{ m/Seção } 1/Q = 157 \text{ L}_g/\text{h}$	121
Figura 5. 21 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,52 \text{ m/Seção } 8/Q = 157 \text{ L}_g/\text{h}$	121
Figura 5. 22 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,52 \text{ m/Seção } 14/Q = 157 \text{ L}_g/\text{h}$	122
Figura 5. 23 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,92 \text{ m/Seção } 1/Q = 197 \text{ L}_g/\text{h}$	122
Figura 5. 24 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,92 \text{ m/Seção } 9/Q = 197 \text{ L}_g/\text{h}$	123
Figura 5. 25 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,92 \text{ m/Seção } 18/Q = 197 \text{ L}_g/\text{h}$	123
Figura 5. 26 – Variações dos valores de DQO do esgoto nos ensaios do Experimento I.	134
Figura 5. 27 – Inativação de <i>E. coli</i> nos ensaios do Experimento I.	138
Figura 5. 28 – Relação entre eficiência de inativação de <i>E. coli</i> e concentração de bolhas de ozônio.	140
Figura 5. 29 – Relação entre eficiência de inativação de <i>E. coli</i> e velocidade média das bolhas de ozônio.	141
Figura 5. 30 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento I.	143

Figura 5. 31 – Relação entre concentração de ozônio consumido e concentração de bolhas de ozônio.....	144
Figura 5. 32 – Relação entre concentração de ozônio consumido e velocidade das bolhas de ozônio.....	145
Figura 5. 33 – Variações dos valores de sólidos suspensos totais nos ensaios do Experimento I.....	146
Figura 5. 34 – Variação de pH com o tempo nos ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.	153
Figura 5. 35 – Variações dos valores de DQO nos ensaios do Experimento II.	156
Figura 5. 36 – Eficiência de remoção de DQO nos ensaios do Experimento II.	156
Figura 5. 37 – Variação da eficiência de remoção de DQO com o tempo de contato nos ensaios do Experimento II.....	158
Figura 5. 38 – Variação dos valores de DQO com o tempo nos ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.	159
Figura 5. 39 – Inativação de <i>E. coli</i> nos ensaios do Experimento II.....	164
Figura 5. 40 – Variação da inativação de <i>E. coli</i> com o tempo de contato nos ensaios do Experimento II.	165
Figura 5. 41 – Relação entre inativação de <i>E. coli</i> , concentração de ozônio consumido (C) e tempo de contato (t) nos ensaios do Experimento II.....	166
Figura 5. 42 – Decaimento de <i>E. coli</i> nos ensaios ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.	167
Figura 5. 43 – Inativação de colifagos nos ensaios do Experimento II.	171
Figura 5. 44 – Relação entre eficiência de inativação de colifagos e Ct nos ensaios do Experimento II.	173
Figura 5. 45 – Relação entre inativação de colifagos, concentração de ozônio consumido e tempo de contato (t) nos ensaios do Experimento II.	173
Figura 5. 46 – Inativação de <i>Clostridium perfringens</i> nos ensaios do Experimento II.	176
Figura 5. 47 – Relação entre inativação de <i>Clostridium perfringens</i> e tempo de contato nos ensaios do Experimento II.	177

Figura 5. 48 – Relação entre inativação de <i>C. perfringens</i> , concentração de ozônio consumido (C) e tempo de contato (t) nos ensaios do Experimento II.....	178
Figura 5. 49 – Experimento II: Comparativo entre as inativações dos microrganismos indicadores à ação do ozônio para dose aplicada de ozônio de 10 mg/L.....	179
Figura 5. 50 - Experimento II: Comparativo entre as inativações dos microrganismos indicadores à ação do ozônio para dose aplicada de ozônio de 20 mg/L.....	180
Figura 5. 51 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento II.	182
Figura 5. 52 – Relação entre a concentração de ozônio e o tempo de contato para os ensaios da Série A do Experimento II.....	183
Figura 5. 53 - Relação entre a concentração de ozônio e o tempo de contato para os ensaios da Série B do Experimento II.....	183
Figura 5. 54 – Relação entre o ozônio transferido, a vazão aplicada de ozônio e a concentração SST nos ensaios do Experimento II.....	185
Figura 5. 55 – Variações de turbidez nos ensaios do Experimento II.....	186
Figura 5. 56 – Variações de turbidez com o tempo nos ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.	186
Figura 5. 57 – Variações dos valores de DQO nos ensaios do Experimento III.....	189
Figura 5. 58 – Eficiência de remoção de DQO nos ensaios do Experimento III.....	190
Figura 5. 59 – Inativação de microrganismos indicadores nos ensaios com tempo de contato de 10 minutos do Experimento III.....	192
Figura 5. 60 - Inativação de microrganismos indicadores nos ensaios com tempo de contato de 20 minutos do Experimento III.....	192
Figura 5. 61 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento III.	194
Figura 5. 62 – Valores das concentrações de sólidos totais nos ensaios do Experimento III. (a) efluente anaeróbio; (b) efluente ozonizado.	196
Figura 5. 63 – Valores das concentrações de sólidos suspensos nos ensaios do Experimento III. (a) efluente anaeróbio; (b) efluente ozonizado.....	196

Figura 5. 64 – Valores das concentrações de sólidos dissolvidos nos ensaios do Experimento III. (a) efluente anaeróbio; (b) efluente ozonizado.....	197
Figura 5. 65 – Valores de turbidez nos ensaios do Experimento III.	198
Figura 5. 66 – Comparação entre Batelada e contínuo: remoção de turbidez.....	199
Figura 5. 67 – Comparação entre batelada e contínuo: remoção de DQO.....	199
Figura 5. 68 – Comparação entre batelada (ensaios A4 e B5) e contínuo: inativação de microrganismos indicadores.....	200
Figura 5. 69 – Comparação entre batelada e contínuo: concentração de ozônio consumido.	200
Figura 5. 70 – Ensaio B.1: Batelada e vazão de gás de 1 L _g /min. (a) injeção; (b) 10s; (c) 50s, corante em toda a coluna; (d) 85s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 116s, tempo para oxidação do corante.	202
Figura 5. 71 – Ensaio B.4: Batelada e vazão de gás de 4 L _g /min. (a) injeção; (b) 10s; (c) 19s, corante em toda a coluna; (d) 47s, homogeneização do corante; (e) 30s após ligado o gerador de ozônio; (f) 55s, tempo para oxidação do corante.	203
Figura 5. 72 – Ensaio C.1.45: Corrente, vazão de gás de 1 L _g /min e vazão de água de 45 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 101s, corante em toda a coluna; (d) 291s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 115s, tempo para oxidação do corante.....	203
Figura 5. 73 – Ensaio C.4.45: Corrente, vazão de gás de 4 L _g /min e vazão de água de 45 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 79s, corante em toda a coluna; (d) 194s, homogeneização do corante; (e) 30s após ligado o gerador de ozônio; (f) 65s, tempo para oxidação do corante.....	204
Figura 5. 74 – Ensaio C.1.90: Corrente, vazão de gás de 1 L _g /min e vazão de água de 90 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 91s, corante em toda a coluna; (d) 190s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 157s, tempo para oxidação do corante.....	204
Figura 5. 75 – Ensaio C.4.90: Corrente, vazão de gás de 4 L _g /min e vazão de água de 90 L/h. (a) injeção; (b) 10s. (c) 84s, corante em toda a coluna; (d) 124s, homogeneização	

do corante; (e) 30s após ligado o gerador de ozônio; (f) 60s, tempo para oxidação do corante.....205

Figura 5. 76 – Ensaio CC.1.45: Corrente, vazão de gás de 1 L_g/min e vazão de água de 45 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 95s, corante em toda a coluna; (d) 171s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 147s, tempo para oxidação do corante.....205

Figura 5. 77 – Ensaio CC.4.45: Corrente, vazão de gás de 4 L_g/min e vazão de água de 45 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 52s, corante em toda a coluna; (d) 140s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 68s, tempo para oxidação do corante.....206

Figura 5. 78 – Ensaio CC.1.90: Corrente, vazão de gás de 1 L_g/min e vazão de água de 90 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 78s, corante em toda a coluna; (d) 140s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 123s, tempo para oxidação do corante.....206

Figura 5. 79 – Ensaio CC.4.90: Corrente, vazão de gás de 4 L_g/min e vazão de água de 90 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 50s, corante em toda a coluna; (d) 125s, homogeneização do corante; (e) 30s após ligado o gerador de ozônio; (f) 45s, tempo para oxidação do corante.....207

Figura A. 1 – Imagens da bolhas acensionais de ozônio e do respectivo campo de velocidade instantâneo. H=1,02m/S5/Q=268Lg/h.....248

Figura A. 2 – Imagens da bolhas acensionais de ozônio e do respectivo campo de velocidade instantâneo. H=1,52m/S5/Q=67Lg/h.....248

Figura A. 3 – Imagens da bolhas acensionais de ozônio e do respectivo campo de velocidade instantâneo. H=1,92m/S5/Q=268Lg/h.....249

Lista de Tabelas

Tabela 3. 1 – Resumo das aplicações do ozônio no tratamento de águas.....	8
Tabela 3. 2 – Propriedades físicas do ozônio.....	10
Tabela 3. 3 – Valores de Ct (mg.min/L) para inativação de 99% de microrganismos a 5°C para diferentes agentes desinfetantes.....	21
Tabela 3. 4 – Resumo dos parâmetros cinéticos.....	25
Tabela 3. 5 – Ação do ozônio na inativação de microrganismos.....	29
Tabela 3. 6 – Microrganismos propostos como indicadores de patogênicos.....	32
Tabela 4. 1 – Características do esgoto sanitário afluente e efluente ao reator UASB convencional.....	45
Tabela 4. 2 – Variáveis dos ensaios do Experimento I.....	49
Tabela 4. 3 – Variáveis dos ensaios em batelada do Experimento II.....	73
Tabela 4. 4 – Variáveis dos ensaios do Experimento III com o sistema operado em fluxo contínuo.....	75
Tabela 4. 5 – Ensaios hidrodinâmicos com azul de metileno.....	78
Tabela 4. 6 – Métodos utilizados para realização das análises físico-químicas.....	84
Tabela 4. 7 – Composição do meio TSA modificado.....	89
Tabela 4. 8 – Composição do meio DRCM (Concentração simples).....	92
Tabela 5. 1 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio.....	99
Tabela 5. 2 – Concentrações de bolhas de ozônio.....	104
Tabela 5. 3 – Velocidades ascensionais das bolhas de ozônio.....	112

Tabela 5. 4 – Diâmetros equivalentes das bolhas de ozônio.....	115
Tabela 5. 5 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios A e B do Experimento I.	125
Tabela 5. 6 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios C e D do Experimento I.	126
Tabela 5. 7 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios E e F do Experimento I.	126
Tabela 5. 8 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios G e H do Experimento I.	127
Tabela 5. 9 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios I e J do Experimento I.	128
Tabela 5. 10 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios K e L do Experimento I.....	128
Tabela 5. 11 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios G' e H' do Experimento I.	129
Tabela 5. 12 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios M e N do Experimento I.	129
Tabela 5. 13 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios O e P do Experimento I.....	130
Tabela 5. 14 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios Q e R do Experimento I.	131
Tabela 5. 15 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios M' e N' do Experimento I.....	131
Tabela 5. 16 – Variações dos valores de DQO, eficiências de remoção e DQO removida nos ensaios do Experimento I.	133
Tabela 5. 17 – Inativação de <i>E. coli</i> nos ensaios do Experimento I.....	137
Tabela 5. 18 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento I.	142

Tabela 5. 19 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios A1 (238 L_g/h) e A2 (105 L_g/h), realizados com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 5 minutos.....	147
Tabela 5. 20 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios A3 (195 L_g/h) e A4 (68 L_g/h), realizados com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 10 minutos.	147
Tabela 5. 21 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios A5 (94 L_g/h) e A6 (32 L_g/h), realizados com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 15 minutos.	148
Tabela 5. 22 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto no ensaio A7 (56 L_g/h), realizado com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 20 minutos.	149
Tabela 5. 23 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto no ensaio A8 (283 L_g/h), realizado com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 20 minutos.	149
Tabela 5. 24 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios B1 (238 L_g/h) e B2 (105 L_g/h), realizado com dosagem de ozônio aplicado de 20 mg/L e tempo de contato de 10 minutos.	150
Tabela 5. 25 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios B3 (114 L_g/h) e B4 (47 L_g/h), realizados com dosagem de ozônio aplicado de 20 mg/L e tempo de contato de 15 minutos.	151
Tabela 5. 26 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto no ensaio B5 (68 L_g/h), realizado com dose de ozônio de 20 mg/L e tempo de contato de 20 minutos.....	151
Tabela 5. 27 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto no ensaio B6 (195 L_g/h), realizado com dose de ozônio de 20 mg/L e tempo de contato de 20 minutos.....	152
Tabela 5. 28 – Variações de DQO nos ensaios da Série A (D = 10 mg/L) do Experimento II.	154
Tabela 5. 29 – Variações de DQO nos ensaios da Série B (D = 20 mg/L) do Experimento II.	155

Tabela 5. 30 – Cinética de degradação de DQO, valores da constante cinética k para os ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.....	160
Tabela 5. 31 – Inativação de <i>E. coli</i> nos ensaios da Série A ($D = 10$ mg/L) do Experimento II.	162
Tabela 5. 32 – Inativação de <i>E. coli</i> nos ensaios da Série B ($D = 20$ mg/L) do Experimento II.	163
Tabela 5. 33 – Cinética de inativação de <i>E. coli</i> , valores da constante cinética k para os ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.....	168
Tabela 5. 34 – Inativação de colifagos nos ensaios da Série A ($D = 10$ mg/L) do Experimento II.	169
Tabela 5. 35 – Inativação de colifagos nos ensaios da Série B ($D = 20$ mg/L) do Experimento II.	170
Tabela 5. 36 – Inativação de <i>C. perfringens</i> nos ensaios da Série A ($D = 10$ mg/L). ..	175
Tabela 5. 37 – Inativação de <i>C. perfringens</i> nos ensaios da Série B ($D = 20$ mg/L)....	175
Tabela 5. 38 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento II.	181
Tabela 5. 39 – Balanço de massa do ozônio nos ensaios do Experimento II em termos de concentração.....	182
Tabela 5. 40 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios com sistema contínuo e corrente do Experimento III.	187
Tabela 5. 41 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios com sistema contínuo e contracorrente do Experimento III.	188
Tabela 5. 42 – Variação dos valores de DQO, eficiência de remoção e DQO removida nos ensaios do Experimento III.....	189
Tabela 5. 43 – Inativação de microrganismos indicadores nos ensaios do Experimento III.....	191
Tabela 5. 44 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento III.	194
Tabela 5. 45 – Resumo dos ensaios com corante azul de metileno.	202

Tabela A. 1 – Produção de ozônio.	221
Tabela A. 2 – Concentração de bolhas de ozônio, % (NA=1,02m).	221
Tabela A. 3 – Concentração de bolhas de ozônio, % (NA=1,52m).	222
Tabela A. 4 – Concentração de bolhas de ozônio, % (NA=1,92m).	222
Tabela A. 5 – Velocidades médias das bolhas de ozônio, cm/s (NA=1,02m).	223
Tabela A. 6 – Velocidades médias da bolhas de ozônio, cm/s (NA=1,52m).	223
Tabela A. 7 – Velocidade média das bolhas de ozônio, cm/s (NA=1,92m).	223
Tabela A. 8 – Diâmtro das bolhas de ozônio (H=1,02m/S1).	224
Tabela A. 9 - Diâmtro das bolhas de ozônio (H=1,02m/S5).	226
Tabela A. 10 - Diâmtro das bolhas de ozônio (H=1,02m/S9).	229
Tabela A. 11 - Diâmtro das bolhas de ozônio (H=1,52m/S1).	232
Tabela A. 12 - Diâmtro das bolhas de ozônio (H=1,52m/S8).	234
Tabela A. 13 - Diâmtro das bolhas de ozônio (H=1,52m/S14).	236
Tabela A. 14 - Diâmtro das bolhas de ozônio (H=1,92m/S1).	238
Tabela A. 15 - Diâmtro das bolhas de ozônio (H=1,92m/S9).	242
Tabela A. 16 - Diâmtro das bolhas de ozônio (H=1,92m/S18).	245

Lista de Abreviaturas e Siglas

APHA:	American Public Health Association
AWWA:	American Water Works Association
CCD:	Charge Coupled Device
CETESB:	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CF:	Coliformes Fecais
CRHEA:	Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada
CPLJC:	Confined Plunging Liquid Jet Contactor
DQO:	Demanda Química de Oxigênio
EA:	Efluente Anaeróbio
EO:	Efluente Ozonizado
EESC:	Escola de Engenharia de São Carlos
ETE:	Estação de Tratamento de Esgotos
Exp.	Experimento
NA:	Nível de Água
NMP:	Número Mais Provável
pH:	Potencial hidrogeniônico
PIV:	Particle Image Velocimetry
PSA:	Pressure Swing Adsorption
RAALEX:	Reator Anaeróbio-aeróbio de Leito Expandido
THMs:	Trihalometanos
TSA:	Tryptic Soy Agar
TSB:	Tryptic Soy Broth
UASB:	Upflow anaerobic sludge blanket / reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo
UFC:	Unidade Formadora de Colônia
UFP:	Unidade Formadora de Placa
USP:	Universidade de São Paulo
U.S. EPA:	U.S. Environmental Protection Agency
UV:	Ultra Violeta
VLPI:	Velocimetria a Laser por Processamento de Imagens
WEF:	Water Environment Federation

Lista de Símbolos

AT:	Alcalinidade Total, [M].[L ⁻³]
C:	Concentração de Ozônio Consumido,
CF:	Coliforme Fecal, [UFC/100mL]
CT:	Coliforme Total, [UFC/100mL]
C _{O3}	Concentração de Bolhas de Ozônio, [%]
Ct:	Concentração de Ozônio Consumido x Tempo de Contato, [M].[L ⁻³].[T]
d:	Diâmetro das Bolhas de Ozônio, [L]
D:	Dosagem ou Dose de Ozônio Aplicado, [M].[L ⁻³]
DQO:	Demanda Química de Oxigênio, [M].[L ⁻³]
Ef.(%):	Eficiência Remoção
I:	Contagem de absorção da radiação gama, n ^o fótons/m ² .s
k:	Constante de decaimento segundo Chick, [T ⁻¹]
k':	Constante de decaimento segundo Watson, [L ³ⁿ .M ⁻¹ⁿ .T ⁻¹ⁿ]
k'':	Constante de decaimento segundo Hom, [T ⁻¹]
KLa:	Coeficiente de transferência de massa global
M _{C90} :	Massa de Ozônio para Inativar 90% de Microrganismo Indicador, [M]
M _A :	Massa de Ozônio Aplicado, [M]
M _T :	Massa de Ozônio Transferido, [M]
M _R :	Massa de Ozônio Residual, [M]
M _{OFF-GAS} :	Massa de Ozônio no <i>Off-gas</i> , [M]
N:	Concentração de microrganismos após tempo <i>t</i>
N ₀ :	Concentração inicial de microrganismos
[O ₃] _{OFF-GAS} :	Concentração de Ozônio no <i>Off-gas</i> , [M].[L ⁻³]
[O ₃] _R :	Concentração de Ozônio Residual, [M].[L ⁻³]
Q:	Vazão de Ozônio, [L] ³ . [T] ⁻¹
Q _E :	Vazão de Esgoto, [L] ³ . [T] ⁻¹
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]
t:	Tempo de Contato, [T]
T:	Temperatura, °C

Resumo

SOARES, L. V. (2007). *Ozonização de Esgoto Sanitário: Estudo da Hidrodinâmica, Transferência de Massa e Inativação de Microrganismos Indicadores*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

Esta pesquisa teve como objetivo estudar a hidrodinâmica, a transferência de massa e a inativação de microrganismos indicadores durante o processo de ozonização de esgoto sanitário tratado previamente em reator UASB. A pesquisa foi dividida em três grupos de ensaios, Experimentos I, II e III, nos quais foram medidas as concentrações de bolhas de ozônio, os campos de velocidades instantâneos e médios, os diâmetros das bolhas de ozônio e realizados ensaios de desinfecção com ozônio para inativação de microrganismos indicadores – *E. coli*, colifagos e *Clostridium perfringens* – e remoção de DQO. Estes ensaios foram realizados tanto em batelada (Experimento I e II) quanto em fluxo contínuo (Experimento III), e as dosagens de ozônio aplicado foram de 10 e 20 mg/L e os tempos de contato de 5, 10, 15 e 20 minutos. As concentrações, velocidades e diâmetros das bolhas de ozônio foram proporcionais às vazões de ozônio aplicadas e variaram, respectivamente, de 0,23 a 5,26%, de 6,84 a 10,81 cm/s e de 0,260 a 1,781 mm. A quantidade de ozônio consumido variou entre 50,5% e 99,3%, em relação à dose de ozônio aplicado, e seu valor foi decrescente com o aumento da vazão de ozônio. Quanto à inativação dos microrganismos indicadores, *C. perfringens* apresentou-se como o mais resistente à ação bactericida do ozônio seguido por *E. coli* e colifagos. Foram inativados 1,7 log de *C. perfringens* ($Ct = 80 \text{ mg.min/L}$); 6,1 log de *E. coli* ($Ct = 133 \text{ mg.min/L}$); e 100% de colifagos ($Ct = 38 \text{ mg.min/L}$). O controle das características de ensaios – dose e vazão aplicadas e tempo de contato –, bem como das características

hidrodinâmicas das bolhas de ozônio podem otimizar o processo de ozonização de esgoto sanitário tornando-o atrativo técnica e economicamente.

Palavras-chave: ozônio; hidrodinâmica; transferência de massa; inativação; microrganismos indicadores.

Abstract

SOARES, L. V. (2007). *Domestic Sanitary Sewer: Study of Hydrodynamics, Mass Transfer, and Microorganisms Indicator Inactivation*. Ph.D. Thesis. – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

This research had as objective study hydrodynamics, mass transfer and indicating microorganisms inactivation during the ozonization process of sanitary sewer treated previously in UASB reactor. The research was divided in three groups of assays, EXPERIMENT I, II e III, in which had been measured the concentrations, velocity and diameter of bubbles and carried through assays of disinfection with ozone for indicating microorganismos inactivation – *E. coli*, coliphages and *C. perfringens* – and COD removal. These assays had been carried through in batch (Experiment I and II) how much in continuous flow (Experiment III), and the dosages of applied ozone had been of 10 and 20 mg/L and the times of contact of 5, 10, 15 and 20 minutes. The concentrations, velocity and diameters of ozone bubbles had been proportional to the applied ozone outflows and had varied, respectively, of 0,23 to 5,26%, of 6,84 to 10,81 cm/s and 0,26 to 1,781 mm. The amount of consumed ozone varied between 50,5 and 99,3%, in relation to the dosage of applied ozone, and its value was decreasing with the increase of the ozone outflow. For the indicating microorganisms inactivation, *C. perfringens* was presented as most resistant to the bactericidal action of ozone followed for *E. coli* and coliphages. Had been inactivated 1,7 log of *C. perfringens* (Ct = 80 mg.min/L); 6,1 log of *E coli* (Ct = 133 mg.min/L); and 100% of colifphages (Ct = 38 mg.min/L). The control of the characteristics of assays – dosage and outflow applied and time of contact –, as well as of the hydrodynamic characteristics of the ozone bubbles they can optimize the ozonization process of sanitary sewer becoming it attractive technique and economically.

Key-words: ozone; hydrodynamics; mass transfer; inactivation; indicating microorganisms.

1. Introdução

O reúso de águas residuárias apresenta-se como alternativa viável, entre as propostas de desenvolvimento sustentado, para prover a crescente demanda de água necessária à realização de diversas atividades humanas.

Nesse contexto, faz-se necessário aplicar a desinfecção, pois, do ponto de vista microbiológico, os processos usados para o tratamento de esgoto doméstico não são completamente eficientes para remoção ou redução de microrganismos patogênicos. A presença desses organismos, dado o uso múltiplo das águas, por exemplo, irrigação de hortaliças e recreação, favorece a manutenção dos ciclos de doenças veiculadas pela água.

Sabe-se que o cloro é o desinfetante mais utilizado no tratamento de águas de abastecimento ou residuárias devido à sua eficiência como germicida e ao seu baixo custo e facilidade de aplicação. Entretanto, pesquisas relatam problemas oriundos da reação do cloro com matéria orgânica, naturalmente presente nas águas naturais e nos esgotos, que pode gerar uma variedade de subprodutos organoclorados, como trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos, em sua maioria considerados potencialmente cancerígenos e mutagênicos podendo ser acumulados nas cadeias tróficas. Além disso, o cloro é ineficiente na inativação de microrganismos mais resistentes, como oocistos de *Cryptosporidium parvum*, não atendendo a padrões de potabilidade mais restritivos.

Frente a esses problemas gerados pela cloração, outras tecnologias foram desenvolvidas como alternativas para desinfecção de águas de abastecimento e residuárias: ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio, cloraminas, radiação

ultravioleta, ácido peracético, peróxido de hidrogênio e combinação de ozônio com peróxido de hidrogênio.

Entre essas alternativas, a ozonização destaca-se como método promissor para desinfecção de esgoto sanitário, pois é eficiente na inativação de bactérias, vírus e protozoários, bem como na remoção de cor, odor e sabor. Ao mesmo tempo, sua característica fortemente oxidante lhe possibilita reagir com grupos funcionais orgânicos e organometálicos originando subprodutos de menor peso molecular e mais biodegradáveis que seus precursores.

Embora seja conhecida sua eficiência para desinfecção e oxidação de águas residuárias, acredita-se que a otimização do processo de transferência de massa gás-líquido possa aumentar esta eficiência e, conseqüentemente, tornar a desinfecção com ozônio uma alternativa atrativa, também, economicamente.

Pesquisas desenvolvidas e em desenvolvimento na Escola de Engenharia de São Carlos – USP têm demonstrado a viabilidade do uso do ozônio como desinfetante e oxidante para complementação de tratamento de efluentes provenientes de tratamento secundário ou terciário de esgoto sanitário.

Nessas pesquisas têm-se observado, ao contrário do que se espera de acordo com a literatura, que o aumento de dose ou de tempo de contato nem sempre resulta em maiores eficiências. Em todas as pesquisas em andamento na EESC/USP, observou-se que há uma situação muito particular no tempo de contato de ± 15 minutos, no qual ocorre queda de eficiência. Neste sentido, há necessidade de se investigar como se procedem a transferência e o consumo de ozônio e como ocorrem as suas reações com a matéria orgânica.

Concomitantemente às pesquisas de desinfecção, outras são dedicadas ao estudo de transferência de massa gás-líquido. Estes trabalhos envolvem técnicas de velocimetria a laser, para determinação de campos de velocidades bi-dimensionais, e a técnica de radiação gama a partir de uma sonda de césio-137, para determinar a evolução da concentração de bolhas.

Nesta pesquisa de doutorado, foram determinadas características hidrodinâmicas das bolhas de ozônio – concentração, velocidade e diâmetro equivalente –, calculado o consumo de ozônio durante os ensaios de ozonização e avaliada a inativação de microrganismos indicadores. Além disso, foram realizados ensaios com o sistema

operado em regime contínuo corrente e contracorrente para que seus resultados fossem comparados aos dos ensaios em batelada.

No próximo capítulo estão apresentados os objetivos propostos por esta pesquisa. O 3º capítulo compreende a revisão bibliográfica dos principais temas abordados: ozônio, transferência de massa, hidrodinâmica e inativação de microrganismos patogênicos. Inclui, ainda, revisão sobre os microrganismos indicadores utilizados nesta tese.

No 4º capítulo, apresenta-se uma descrição a respeito das instalações experimentais utilizadas nesta pesquisa, bem como a metodologia empregada para realização dos experimentos.

No 5º capítulo, estão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta pesquisa, enquanto o 6º e o 7º capítulos referem-se às conclusões sobre este trabalho e às recomendações para possível continuação da pesquisa.

2. Objetivos

Estudar as características hidrodinâmicas das bolhas de ozônio – velocidade, concentração e diâmetro –, o consumo de ozônio e a eficiência de inativação de microrganismos indicadores durante ensaios de desinfecção com ozônio de esgoto sanitário tratado previamente em reator UASB, relacionando os resultados obtidos às características destes ensaios, como dose de ozônio aplicado, vazão aplicada de ozônio e tempo de contato.

Os objetivos específicos foram:

- Determinar a concentração de bolhas de ozônio ao longo da coluna de ozonização, utilizando a técnica de emissão de raios gama a partir de uma sonda de césio-137;
- Determinar os campos de velocidade das bolhas ascensionais de ozônio, utilizando a técnica de velocimetria a laser por processamento de imagem;
- Determinar os diâmetros equivalentes das bolhas ascensionais de ozônio;
- Verificar a eficiência do ozônio na inativação de microrganismos indicadores como *Escherichia coli*, Colifagos e *Clostridium perfringens*;
- Correlacionar os resultados de transferência e consumo de ozônio com a qualidade do esgoto, com a eficiência da desinfecção e com parâmetros de projeto: vazão de ozônio, dosagem de ozônio aplicado e tempo de contato;
- Comparar ensaios em batelada com os ensaios em sistema contínuo corrente e contracorrente.

3. Revisão Bibliográfica

A presente revisão bibliográfica trata dos temas relativos a esta pesquisa de doutorado – ozônio (propriedades, aplicações, transferência de massa e hidrodinâmica das bolhas), inativação de microrganismos patogênicos e microrganismos indicadores – com a finalidade de fornecer embasamento teórico para o seu desenvolvimento. Ela foi dividida em dez itens: i) Histórico e Aplicações do Ozônio; ii) Propriedades Físicas e Químicas do Ozônio; iii) Química do Ozônio em Soluções Aquosas; iv) Geração do Ozônio; v) Câmaras de Contato; vi) Cinética de Desinfecção do Ozônio; vii) Transferência de Massa; viii) Inativação de Microrganismos pelo Ozônio; ix) Fatores que afetam a eficiência da Desinfecção com Ozônio e x) Microrganismos Indicadores.

3.1. Histórico e aplicação do ozônio

O primeiro uso do ozônio, como desinfetante no tratamento de águas de abastecimento, aconteceu na cidade holandesa de Oudshoorn, em 1893. No entanto, devido a sua operação contínua, desde 1906, a Estação de Tratamento de Água *Bon Voyage*, em Nice na França, é referida como a primeira estação a empregar o ozônio para desinfecção. Desde então, mais de mil estações de tratamento espalhadas por toda a Europa adotaram essa prática. Assim, o conhecimento teórico dos efeitos das moléculas de ozônio e o progresso tecnológico para sua produção tiveram considerável desenvolvimento (LINGIREDDY, 2002).

Em 1908, o ozônio começou a ser utilizado nos Estados Unidos para o controle de sabor e odor de águas, mas sem crescimento considerável até o início da década de

1980, quando havia menos de dez estações de tratamento utilizando-o. No entanto, durante as duas últimas décadas, mais de trezentas estações de tratamento foram projetadas e construídas para serem operadas com a tecnologia do ozônio, sendo utilizada em diversos pontos de aplicação e para diferentes finalidades: desinfecção, remoção de cor, sabor e odor, remoção de ferro e manganês, controle de algas, entre outras (RAKNESS, 2005).

Este aumento deve-se ao fato de a U.S. EPA (*United States Environmental Protection Agency*) tornar-se mais rigorosa na regulamentação da qualidade da água de abastecimento, passando a usual cloração a não atingir as suas exigências. Além disso, contribuíram: a diminuição dos custos de implantação e de operação do ozônio devido ao avanço tecnológico e científico, a possível formação de compostos organoclorados – considerados potencialmente cancerígenos – durante a cloração e, principalmente, a capacidade do ozônio em oxidar diversos compostos orgânicos e inorgânicos e inativar vírus, bactérias e protozoários.

Em virtude desse alto poder oxidante, o ozônio tem sido utilizado no tratamento de águas de abastecimento e da indústria de bebidas e no tratamento de águas residuárias e de efluentes industriais. A Tabela 3.1 apresenta um resumo das aplicações do ozônio.

Tabela 3. 1 – Resumo das aplicações do ozônio no tratamento de águas.

Uso	Modo do Uso	Ponto de Aplicação
1. Desinfecção e Controle de Algas	Biocida	Pre ⁽¹⁾ , Inter ⁽²⁾ e Pós ⁽³⁾
2. Oxidação de Ferro e Manganês	Oxidante Clássico	Pre e Inter
3. Oxidante de Micropoluentes Orgânicos		
a) Sabor e Odor	Oxidante Clássico	Inter
b) Compostos Fenólicos	Oxidante Clássico	Pre e Inter
c) Pesticidas	Oxidante Clássico	Pre e Inter
4. Oxidação de Macropoluentes Orgânicos		
a) Branqueador de Cor	Oxidante Clássico	Inter
b) Aumento da Biodegradabilidade	Como pré-tratamento	Inter
c) Destruição de precursores da formação de subprodutos da cloração	Como pré-tratamento	Pre e Inter
5. Auxiliar dos Processos de Coagulação/Floculação	Como pré-tratamento	Pre e Inter

Notas: (1) pre-ozonização; (2) ozonização intermediária e (3) pós-ozonização. Fonte: Langlais et al. (1991).

O uso do ozônio tem sido pesquisado por autores como Hunt & Mariñas (1997), Lazarova et al. (1998), Corona-Vasquez et al. (2002) e John et al. (2005), e eles citam sua excelente eficiência na inativação de vírus, bactérias e protozoários, alcançando melhores resultados com menores demanda e tempo de contato que desinfetantes, como cloro, dióxido de cloro e cloraminas. Porém, o ozônio apenas deve ser utilizado como desinfetante primário se não for necessário manter concentração residual ao final de sua aplicação, caso contrário deve ser utilizado desinfetante secundário como o cloro ou a cloramina.

Além disso, a ação efetiva do ozônio como desinfetante também tem sido usada no controle ou na remoção de algas que geram problemas de sabor e odor, liberam toxinas e são responsáveis pelo desenvolvimento de microrganismos indesejáveis e prejudiciais à qualidade da água.

O ozônio ainda pode ser utilizado como agente oxidante para remoção ou controle de: ferro e manganês, sabor e odor, compostos fenólicos e pesticidas e como branqueador de cor, função esta utilizada na indústria do papel com muita eficiência.

A presença de ferro e manganês na água modifica a sua estética adquirindo um aspecto desagradável. Neste caso, o ozônio oxida o ferro e o manganês transformando-os em formas sólidas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e MnO_2 , cuja remoção é promovida, posteriormente, por um processo de separação sólido-líquido.

Segundo Langlais et al. (1991), os compostos que concedem sabor e odor à água tratada podem ter diferentes origens. Eles podem derivar da atividade industrial ou da atividade de microrganismos que metabolizam produtos de odor desagradável, como também da decomposição de substâncias naturais no meio ambiente. Em águas contendo grandes quantidades de matéria orgânica foi observado que a ação do ozônio, na remoção destes compostos, mostrou-se variável e dependente das condições de tratamento.

O ozônio pode ser utilizado ainda no pré-tratamento de águas de abastecimento como auxiliar dos processos de coagulação/floculação, aprimorando a agregação de partículas (ALIZADEH ASTARI, 1978¹ apud LANGLAIS et al., 1991); para aumentar

¹ ALIZADEH ASTARI, A. (1978). Influence de la Pré-ozonization sur l'Efficacité de la Coagulation des Eux. Report, D.E.P.S. Hidrologie, Université de Paris, XI.

a biodegradabilidade de macropoluentes orgânicos, que são removidos em etapas posteriores e na destruição de precursores de trihalometanos.

No Brasil, o ozônio tem sido aplicado no tratamento de efluentes industriais – principalmente da indústria têxtil, onde é utilizado para remoção de cor – e no tratamento de água para aplicação de processos industriais específicos, como indústrias de bebidas. Os custos de implantação e de operação desta tecnologia têm sido um ponto negativo à sua aplicação, porém instituições públicas e privadas nacionais têm desenvolvido novos aparelhos geradores de ozônio a custos mais acessíveis, o que pode ampliar a sua utilização na engenharia sanitária.

3.2. Propriedades físicas e químicas do ozônio

O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio, constituído por três átomos unidos por ligações simples e duplas, sendo um híbrido de ressonância com comprimento médio de ligação de 1,28 Å, formando ângulo de 116°49'. Além disso, é um gás instável de cor azul e é cerca de 1,5 vezes mais denso que o oxigênio, 1,7 vezes mais denso que o ar e 14 a 20 vezes mais solúvel, em água, que o oxigênio. A Tabela 3.2 apresenta um resumo das propriedades físicas da molécula de ozônio.

Tabela 3. 2 – Propriedades físicas do ozônio.

Peso Molecular	48
Ponto de Ebulição a 1 atm	- 111,9°C
Ponto de Fusão	- 192,5°C
Densidade a 0°C e 1 atm	2,154 kg/m ³
Temperatura Crítica	-12,1°C
Pressão Crítica	5.460 kPa (abs)
Densidade Crítica	540 kg/m ³
Solubilidade em água, vol/vol a 0°C	0,64

Fonte: RAKNESS (2005).

3.3. Química do ozônio em soluções aquosas

De acordo com Tomiyasu et al. (1985)² apud Langlais et al. (1991), em soluções aquosas, o ozônio decompõe-se, espontaneamente, sob um mecanismo complexo de reações que envolvem a geração do radical hidroxil ($\dot{\text{O}}\text{H}$). A velocidade desta decomposição é influenciada pelo pH, radiação ultravioleta, concentração de ozônio, presença de substâncias iniciadoras (Promotoras) e inibidoras como carbonatos e bicarbonatos e pode ser expressa por uma equação cinética de pseudoprimeira ordem, Equação 1.

$$\left(\frac{d[\text{O}_3]}{dt} \right) = -k'[\text{O}_3] \quad (1)$$

Segundo Langlais et al. (1991), a decomposição do ozônio pode ser dividida em três fases distintas: iniciação, propagação ou promoção e inibição.

A iniciação é o passo determinante da velocidade de decomposição do ozônio (O_3). Nesta fase, ocorrem reações entre o ozônio e substâncias iniciadoras para formar íon superóxido (O_2^-) que reage com ozônio, mantendo a decomposição deste. Várias substâncias podem atuar como agente iniciador da decomposição do ozônio em solução aquosa, como por exemplo: íons hidroxila (OH^-), íons hidroperóxidos (HO_2^-), alguns cátions e compostos orgânicos como ácido fórmico e substâncias húmicas. A radiação ultravioleta a 253,7 nm também é capaz de iniciar a formação de radicais livres.

Na segunda etapa, promoção, ocorre a regeneração dos íons superóxidos (O_2^-) a partir do radical livre hidroxil ($\dot{\text{O}}\text{H}$), subproduto formado durante a decomposição do ozônio. O processo de decomposição do ozônio será mantido desde que haja concentração suficiente de promotores na solução. Quando os radicais livres hidroxil são consumidos, não havendo, assim, regeneração de O_2^- , inicia-se a etapa de inibição.

Íons carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-), naturalmente presentes em águas residuárias, inibem a decomposição do ozônio e em altas concentrações podem

² TOMIYASU, H. et al. (1985). Kinetics and Mechanisms of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 24:2962.

inibir totalmente as reações em cadeia dos radicais livres, prevalecendo a forma molecular do ozônio.

As reações químicas que envolvem essa decomposição do ozônio seguem dois mecanismos de reação: i) reação direta do próprio ozônio molecular; ii) reação indireta envolvendo os radicais gerados na decomposição do Ozônio.

O mecanismo de reação direta envolve reações seletivas que podem levar vários minutos quando comparado ao mecanismo indireto. Já o segundo mecanismo, indireto, a oxidação dos compostos orgânicos e inorgânicos é realizada pelos produtos da decomposição do ozônio, principalmente devido aos radicais hidroxil. Este radical é altamente reativo e tem meia-vida de apenas alguns microssegundos na água. O mecanismo indireto é ativado por íons hidroxila, peróxido de hidrogênio ou radiação ultravioleta, formando outros íons a partir do ozônio.

A predominância de um dos caminhos dependerá das características do esgoto. Altas concentrações de substâncias iniciadoras provocarão a reação pela rota dos radicais livres, levando um rápido consumo do ozônio. Enquanto isso, altas concentrações de espécies inibidoras promoverão a reação pela rota direta. A Figura 3.1 esquematiza as reações do ozônio em solução aquosa.

Figura 3. 1 – Reação do ozônio em soluções aquosas. Fonte: Masten & Davies (1994) pág. 183a.

3.4. Geração de ozônio

O ozônio gasoso ocorre na natureza como produto de reações fotoquímicas na estratosfera terrestre e também pode ser obtido artificialmente, por meio de diversas técnicas, empregando-se descargas elétricas.

Entre as técnicas para se obter ozônio, a mais empregada é a descarga corona (Figura 3.2), que consiste na passagem do gás contendo oxigênio através de dois eletrodos separados, onde se aplica tensão que varia de 8 a 20 kV.

Figura 3. 2 – Esquema simplificado de um gerador básico de ozônio. Fonte: adaptado da U.S. EPA (1999a).

Quando o gás que alimenta o gerador de ozônio é o próprio ar atmosférico pressurizado, a produção de ozônio permanece em torno de 2% em peso. Uma vez alimentado por oxigênio puro, ou misturando-se este ao ar, a porcentagem pode subir para 5% em peso, melhorando a capacidade de formação do ozônio.

Glaze (1987) e Mausteller (1989) descrevem que a descarga corona produzida entre os eletrodos é composta de elétrons com energia suficiente para promover a dissociação das moléculas de oxigênio em seus átomos constituintes (Equação 2). Cada átomo de oxigênio livre reage rapidamente com uma molécula de O_2 para formar o ozônio molecular (Equação 3).

A taxa de dissociação depende principalmente da distribuição de energia na descarga corona, da temperatura e da taxa de fluxo do gás na entrada do gerador de ozônio. Para produzir cerca de 1 kg de O_3 são necessários cerca de 16,5 kW.h (para 1% em massa de oxigênio na entrada). Aproximadamente 5% da energia requerida é consumida na geração de O_3 , enquanto a maior parte é liberada na forma de calor, e uma fração menor como energia luminosa (MAUSTELLER, 1989).

3.5. Câmaras de contato

O desempenho global da etapa de desinfecção depende, em grande parte, da taxa de transferência da fase gasosa (gás de alimentação) para fase líquida (efluente). O contato entre ambas as fases ocorre nas câmaras de contato, onde se desenvolvem as reações com os microrganismos e as substâncias orgânicas e inorgânicas presentes (LANGLAIS et al., 1991).

Dentre as várias configurações de câmaras de contato gás-líquido em uso pode-se destacar: a difusão convencional de bolhas, a mistura por turbina, o injetor e o misturador estático, a coluna empacotada, a câmara vaporizada, o tubo em U e a turbina radial estática submersa.

Segundo WEF (1996), o projeto do reator deve observar aspectos como o grau de distribuição de bolhas do difusor, a concentração de ozônio no gás de alimentação, o tempo de contato requerido, o modo de coleta do *off-gas*³, e limitações como a taxa de transferência de massa e o espaço físico disponível. Além disso, o projeto pode incluir modificações no número de estágios, direção dos fluxos líquido e gasoso (corrente ou contracorrente), método de aplicação do ozônio (difusor de bolhas, injetor externo ou turbinas) e a altura da unidade. O tipo mais comumente utilizado é a coluna líquida com injeção de bolhas contracorrente e dispersão através de bolhas.

³ Excedente de gás ozônio não consumido na coluna líquida.

A principal dificuldade associada à elaboração de uma câmara de contato é a formação de regiões de curto-circuito hidráulico, ou seja, caminhos preferências de escoamento. Nestes casos, o tempo de retenção real é significativamente inferior ao teórico. Estas regiões estão associadas principalmente ao tipo e à configuração do reator (WEF, 1996).

Stover et al. (1986)⁴ apud WEF (1996) citam as rotas preferenciais de circulação de gás como causa do aumento no número de bactérias do grupo coliforme sobrevivente à ozonização.

3.6. Transferência de Massa

A transferência de ozônio da fase gasosa para fase líquida é de fundamental importância no estudo dos sistemas de ozonização aplicados ao tratamento de água e esgoto. Existem diversas teorias que explicam o processo de transferência de massa gás-líquido, como por exemplo, a Teoria dos Dois Filmes proposta e desenvolvida por Lewis & Whitman⁵.

Essa teoria postula a existência de um filme gasoso e um filme líquido, ambos estacionários e trabalhando como estruturas resistivas à passagem de moléculas, e uma interface gás-líquido. O transporte do gás é essencialmente produzido pela difusão molecular das moléculas de gases junto à interface gás-líquido. A Figura 3.3 ilustra o esquema da Teoria do Duplo Filme.

⁴ STOVER, E.L., et al. (1986) *Municipal Wastewater Disinfection*. EPA-625/1-86-021, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio.

⁵ LEWIS, W. K. & WHITMAN, W. E. (1924). Principles of Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.*, 16:1215-1220.

Figura 3. 3 – Modelo da Teoria do Duplo Filme.

De acordo com o modelo do duplo filme, a transferência de massa ocorre em ambas as camadas, cada uma apresentando sua resistência à transferência. Para gases moderadamente solúveis como o ozônio, a resistência da fase gasosa torna-se desprezível comparada à resistência da fase líquida.

Define-se ainda gradiente de concentração como a diferença entre a concentração de saturação no líquido em equilíbrio com a fase gasosa (lei de Henry) e a concentração no líquido. O fluxo através do filme é dado pela Equação 4.

$$N = k_L (C_L^* - C_L) \quad (4)$$

N : fluxo de massa através do filme ($M.L^{-2}.T^{-1}$);

C_L^* : concentração de saturação de ozônio na fase líquida ($M.L^{-3}$);

C_L : concentração de ozônio na fase líquida ($M.L^{-3}$);

k_L : coeficiente de transferência de massa da fase líquida ($L.T^{-1}$).

Além disso:

$$C_L^* = \frac{C_G}{H} \quad (5)$$

C_G : concentração de ozônio na fase gasosa ($M.L^{-3}$);

H : constante da lei de Henry para o ozônio ($M.L^{-3}$ gás) ($M.L^{-3}$ líquido).

O coeficiente de transferência de massa global (K_L) é aproximadamente igual ao coeficiente de transferência de massa da fase líquida (k_L) para gases moderadamente solúveis como o ozônio. A velocidade de transferência de massa, de acordo com a Teoria do Duplo Filme, é dada pela Equação 6.

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_L^* - C_L) \quad (6)$$

a : área interfacial por unidade de volume do reator ($L^2.L^{-3}$);

K_L : coeficiente de transferência de massa global ($L.T^{-1}$);

t : tempo (T).

O produto entre K_L e a é conhecido como coeficiente volumétrico de transferência de massa ($K_L a$).

Na prática, a eficiência da transferência de ozônio da fase gasosa para líquida é governada por fatores como: a concentração do ozônio na fase gasosa, a vazão do gás, as condições de mistura, o tamanho, a concentração e a velocidade das bolhas, a geometria da câmara de contato e as características físicas e químicas da água ou esgoto.

Gurol (1985) desenvolveu um modelo conceitual que leva em consideração, tanto as reações químicas, quanto a transferência de massa em reatores de mistura completa com borbulhamento de ozônio, para estimar remoção de matéria orgânica. Segundo o autor, quanto maior o valor do coeficiente de transferência massa, $K_L a$, maior era a concentração de ozônio dissolvido, embora a remoção de matéria orgânica permanecesse praticamente constante. Assim, pôde-se concluir que a dosagem de ozônio não pode ser utilizada como único parâmetro de projeto, e que a quantidade de ozônio transferido para o meio líquido é função das condições operacionais e da qualidade da água.

Pesquisadores como Mausteller (1989) relatam a influência da pressão de entrada do gás na câmara de contato e na solubilidade do ozônio. O autor cita que o processo de transferência pode ser otimizado, empregando-se reator pressurizado ou

sistema com elevada altura de coluna líquida acima do difusor, neste caso, prolongando-se o contato entre as bolhas e o líquido.

Zhou & Smith (2000) utilizaram um analisador dinâmico de partículas para determinar a distribuição dos tamanhos de bolhas. Além disso, compararam vários tipos de difusores de gás com relação à área específica superficial da bolha, determinaram o coeficiente de transferência de massa e investigaram os efeitos das condições operacionais da ozonização para várias vazões de gás, doses de ozônio e tempos de detenção hidráulicos. Para isso, os autores utilizaram três tipos de amostras: água destilada desionizada, água superficial e águas residuárias de laticínio.

Os autores concluíram que o valor do EK_{La} – coeficiente de transferência de massa global $\times$ fator de aprimoramento – depende das condições operacionais e da quantidade de ozônio consumida; o diâmetro médio das bolhas independe da vazão de gás; a área específica superficial depende da vazão de gás, do tipo de difusor de gás e das características do afluente a ser ozonizado; e para entender melhor os mecanismos de transferência de massa do ozônio e fornecer as bases teóricas para o desenvolvimento de reatores de ozonização mais eficientes é necessário determinar os parâmetros de transferência de massa e esclarecer seus efeitos na absorção do ozônio.

Jakubowski et al. (2003) trabalharam com um câmara de contato vertical, fechada no topo, aberta na base e imersa em um tanque contendo água pura, para determinação experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa. O ozônio gasoso era transferido para o meio líquido na parte superior da coluna (pressão negativa). Este tipo de câmara de contato é denominado *Confined Plunging Liquid Jet Contactor* (CPLJC). Os valores determinados variaram entre $0,301\text{ s}^{-1}$ e $0,474\text{ s}^{-1}$ para as condições de fluxo adotadas. Foi observado que aumentando a vazão de gás, aumentava-se o valor da área interfacial e conseqüentemente o valor da constante de transferência de massa. Aumentando-se a vazão do líquido foram determinados menores valores de K_{La} , devido a menores valores para a área interfacial.

Mitani et al. (2005) também determinaram o coeficiente volumétrico de transferência de massa, variando-se a vazão de gás e do líquido, bem como o tipo de difusor. Trabalhando com microdifusores com abertura da ordem de 10 a 100 vezes menores que os utilizados por Zhou & Smith (2000) e que se estendia ao longo do comprimento do reator cilíndrico, Mitani et al. (2005) determinaram valores para K_{La} entre $0,0083$ e $0,032\text{ s}^{-1}$. Os autores concluíram que utilizando-se difusores

microporosos, a vazão do líquido é mais importante que a do gás no processo de transferência de massa, contrário para difusores convencionais, e, se a área interfacial controla o processo de transferência de massa, o tamanho das bolhas e o grau de coalescência são cruciais para determinar a taxa de transferência de massa. O diâmetro médio das bolhas de ozônio medido foi de 1,3 mm, porém os autores não informaram qual foi a vazão de ozônio aplicada.

Herrmann (2001), estudando transferência de massa em colunas de ozonização, concluiu que sistemas de ozonização operados em corrente apresentam perfis de concentração de ozônio na fase líquida melhor distribuídos do que quando comparados com sistemas em contracorrente. Em contrapartida, a transferência de ozônio da fase gasosa para a líquida em sistemas contracorrentes mostrou-se mais eficiente.

Costa (2003) realizou um estudo experimental da potencialidade do emprego da ozonização após tratamento anaeróbio de efluentes, no que se refere à dosagem, tempo de contato e quantidade de ozônio consumida na oxidação de matéria orgânica. A pesquisadora concluiu que a maior parte do teor de ozônio foi consumida nos primeiros cinco minutos e que a transferência de ozônio foi influenciada pela hidrodinâmica do reator, pela quantidade de ozônio disponível para reagir e pela característica do efluente do reator anaeróbio.

Com respeito à hidrodinâmica de reatores, Chiang et al. (1999) realizaram ensaios com traçadores (NaCl) em colunas borbulhadas com ozônio e concluíram que para uma mesma vazão de líquido, o coeficiente de dispersão diminuiu com o aumento da vazão de gás, ou seja, as condições de mistura se aproximam de um *plug flow* ideal. Além disso, que a porcentagem de zona morta ficou entre 20 e 30%; e que as reações químicas são mais eficientes em colunas de borbulhamento sobre altas vazões de líquido.

Resultados semelhantes ao de Chiang et al. (1999) foram obtidos por Inoue (2001) que ainda concluiu que, embora a vazão de ar tivesse ocasionado variação no comportamento hidráulico do reator de ozonização estudado, estas variações não foram tão significativas quando comparadas à vazão de líquido.

Salla (2006) trabalhou com uma coluna de ozonização – seção transversal quadrada de 19 cm de lado e altura de 2 m – na oxidação de esgotos domésticos previamente tratados em reator UASB. Em ensaios prévios com água de abastecimento,

o autor mediu concentração e campos de velocidade das bolhas ascensionais de ozônio, respectivamente, pelas técnicas de radiação gama e velocimetria a laser. Para isso, a coluna de ozonização foi dividida em 12 seções retangulares (14 cm x 19 cm) e, para cada seção, os parâmetros foram medidos em 5 cortes diferentes, ou seja, a posição do ponto de medição das velocidades das bolhas dentro da seção.

Segundo o autor, as velocidades das bolhas de ozônio aumentavam com o aumento da vazão de ozônio, independente da seção e corte considerados. Mantendo a vazão constante e variando o corte na seção foi medido um pico de velocidade no centro da seção. A medida que o corte se afasta do centro, as velocidades medidas diminuem até encontrar o valor mínimo nos cortes juntos à parede da coluna de ozonização. Quando as velocidades foram medidas ao longo da altura da coluna de ozonização, foi observado que os valores das velocidades são mínimos para as regiões próximas ao difusor e a partir deste ponto tendem a aumentar, devido a ocorrência de coalescência. As velocidades medidas variaram de 13 a 20 cm/s.

Com relação a medição da concentração de bolhas, o autor pôde verificar que a concentração de bolhas foi sempre máxima no meio da seção transversal.

3.7. Cinética de desinfecção do ozônio

A desinfecção é um processo que depende do tempo, e a inativação de bactérias, vírus e protozoários é resultado de uma série de ações físicas, químicas e biológicas que podem ser relacionadas por equações matemáticas. Embora sejam simples, estas descrições matemáticas não são universais, por serem específicas para determinado local, podendo não ter a mesma acuracidade e precisão para outro local (U.S. EPA, 1999a).

Além do tempo (geralmente referido como tempo de contato), a desinfecção depende da dosagem ou dose, definida como a intensidade da parcela física (relacionada à radiação ultravioleta) ou parcela química (relacionada aos oxidantes químicos) aplicados à água residuária em que está sendo realizada a desinfecção.

Nos processos de desinfecção com agentes químicos, a fração de reagente consumida com as várias espécies redutoras presentes no efluente é denominada

demanda, enquanto o remanescente é conhecido como residual. Desta forma, a dose aplicada não está totalmente disponível para inativação de microrganismos, sendo antes, em parte, consumida em reações químicas diversas.

Um método de avaliação da desinfecção mais comum refere-se à utilização do fator Ct, definido como a concentração residual de desinfetante (mg/L) multiplicada pelo tempo de contato (minutos). A Tabela 3.3 relaciona valores de Ct (mg.min/L) para inativação de 99% de microrganismos a 5°C para diferentes agentes desinfetantes.

Tabela 3. 3 – Valores de Ct (mg.min/L) para inativação de 99% de microrganismos a 5°C para diferentes agentes desinfetantes.

Microrganismos	Cloro Livre (pH 6 a 7)	Cloraminas (pH 8 a 9)	Dióxido de Cloro (pH 6 a 7)	Ozônio (pH 6 a 7)
<i>E. Coli</i>	0,034 – 0,05	95 - 180	0,4 – 0,75	0,02
Pólio 1	1,1 – 2,5	770 - 3740	0,2 – 6,7	0,1 – 0,2
Rotavírus	0,01 – 0,05	3810 - 6480	0,2 – 2,1	0,006 – 0,06
Fago f2	0,08 – 0,18			
<i>G. lamblia cystis</i>	47 - >150			0,5 – 0,6
<i>G. muris cystis</i>	30 – 630	1400	7,2 – 18,5	1,8 – 2,0

Fonte: U.S. EPA (1986).

O principal preceito da cinética de desinfecção foi enunciado por Chick⁶, que reconheceu a similaridade entre a inativação microbiana e as reações químicas dos desinfetantes. Chick postulou que a taxa de desinfecção segue uma expressão cinética de primeira ordem, com reações bimoleculares que podem ser descritas pela Equação 7.

$$N/N_0 = e^{-k.t} \quad (7)$$

N: concentração de microrganismos após o tempo t (NMP/100 mL);

N_0 : concentração inicial de microrganismos (NMP/100 mL);

k : constante de decaimento (T^{-1});

t : tempo de contato (T).

⁶ CHICK, H. (1908). An Investigation of the Laws of Disinfection. *J. Hyg. (G.B.)*, 8, 92.

A relação N/N_0 corresponde à fração de microrganismos sobreviventes à desinfecção. Pode-se observar que quanto maior o tempo de contato, para a mesma dose de desinfetante, menor será esta relação, isto é, maior será a eficiência da desinfecção.

Desvios do decaimento exponencial na desinfecção são comumente observados devido a mudanças da concentração do desinfetante com o tempo (o modelo de Chick assume valor constante), diferença de resistências entre um microrganismo e vários outros da mesma espécie, existência de microrganismos agrupados ou oclusão dos microrganismos pelos sólidos suspensos (U.S. EPA, 1986).

Sabendo-se que a concentração do desinfetante varia com o tempo, seja por reação química com a matéria orgânica ou inorgânica, ou por decomposição natural, as equações do decaimento dos microrganismos deveriam considerar essas variações. Assim, Watson⁷ demonstrou relação potencial entre a variação da concentração do desinfetante (levando em conta o fator de diluição) e a velocidade média da reação, propondo a Equação 8.

$$k = k' \cdot C^n \quad (8)$$

C: concentração do desinfetante ($M.L^{-3}$);

n: coeficiente de diluição (em função da qualidade da água);

k' : constante de decaimento bacteriano que independe de C e N ($L^{3n} \cdot M^{-1n} \cdot T^{-1n}$).

A combinação das Equações 7 e 8 resulta na expressão de Chick-Watson, Equação 9. Segundo Gyurek & Finch (1998), este modelo assume que os microrganismos envolvidos são geneticamente idênticos (cultura pura).

$$\frac{N}{N_0} = e^{-k' \cdot C^n \cdot t} \quad (9)$$

Em experimentos realizados em laboratórios, verificou-se que a inativação dos microrganismos não segue um padrão de decaimento exponencial mesmo quando a

⁷ WATSON, H.E. (1908). A note on the variation of the rate of Disinfection with change in the Concentration of the Disinfection. *J. Hyg. (G.B.)*, 8, 536.

concentração é mantida constante. Hom (1972) desenvolveu uma formulação empírica baseada nas modificações das Equações 7 e 8:

$$-\frac{dN}{dt} = k'' \cdot N \cdot t^m \cdot C^n \quad (10)$$

n, m : coeficientes empíricos;

k'' : constante empírica de Hom (T^{-1}).

Fair et al. (1968)⁸ apud WEF (1996) afirmam que mudanças na concentração do desinfetante afetam a eficiência da desinfecção observada, que é geralmente aproximada pela Equação 11:

$$C^n \cdot t_p = k \text{ (constante)} \quad (11)$$

n : coeficiente de diluição ou uma medida da ordem da reação;

t_p : tempo requerido para atingir a eficiência de desinfecção (T).

Pela Equação 11, a concentração efetiva do agente desinfetante na inativação microbiana está associada ao fator “ n ”, definido como a inclinação da reta no gráfico logarítmico da concentração (C) contra o tempo (t_p). Caso $n > 1$, significa que a concentração do desinfetante exerce maior influência na desinfecção; caso $n < 1$, o tempo de contato exerce maior influência; e se $n = 1$, os efeitos do tempo de contato e da concentração são iguais.

Segundo Langlais et al. (1991), a velocidade de oxidação de micropoluentes (M_i) em solução pode ser ilustrada pelas seguintes equações:

⁸ FAIR, G. M. et al. (1968) *Water and Wastewater Engineering*. Vol. 2: Water Purification and Wastewater Treatment and Disposal. John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y.

A Equação 16 expressa a variação temporal do micropoluinte (M_i) em função das velocidades das reações apresentadas nas Equações 12 a 15, na forma:

$$\frac{d[\text{M}_i]}{dt} = (k_{1,i} + k_{2,i})[\text{O}_3][\text{M}_i] + (k_{3,i} + k_{4,i})[\dot{\text{O}}\text{H}][\text{M}_i] \quad (16)$$

$[\text{O}_3]$: concentração de ozônio dissolvido (M.L^{-3});

$[\text{M}_i]$: concentração do micropoluinte i (M.L^{-3});

$[\dot{\text{O}}\text{H}]$: radical hidroxil (M.L^{-3}).

Para águas com matéria orgânica, a cinética de desinfecção apresenta comportamento complexo. Inicialmente, ocorre rápido consumo de ozônio seguido por período de decaimento mais lento. Segundo pesquisas realizadas por Singer & Hull (2000), a cinética de decomposição do ozônio é dada pela seguinte equação:

$$C = (C_0 - D_i)e^{-k_1 t} \quad (17)$$

C : concentração de ozônio na fase líquida após tempo t (M.L^{-3});

C_0 : concentração de ozônio no tempo $t=0$ (M.L^{-3});

D_i : demanda imediata de ozônio (M.L^{-3});

t : tempo (T);

k_1 : constante de velocidade da reação de primeira ordem (T^{-1}).

Nesses experimentos, Singer & Hull (2000) assumiram que a matéria orgânica natural havia sido consumida durante o período de um minuto e, para o tempo restante, considerou-se cinética de decomposição de primeira ordem.

Hunt & Mariñas (1997) estudaram a cinética de inativação de *Escherichia coli* por ozônio em reatores de semi-batelada e de fluxo contínuo, variando a concentração de ozônio aplicado e o tempo de contato de 6 a 41 µg/L e 1,8 a 33 s, respectivamente. Os resultados experimentais indicaram uma reação de segunda ordem, com valor da constante de velocidade de 61,3 L.mg⁻¹.s⁻¹, para pH igual a 8 e temperatura de 5°C.

Driedger et al. (2001a) compararam a cinética de inativação de esporos de *Bacillus subtilis* e oocistos de *Cryptosporidium parvum* por ozonização para diferentes valores de temperatura. A cinética de inativação de *B. subtilis* durante a ozonização foi caracterizada por uma fase “lag”, em que ocorreu pequena inativação, seguida por um decaimento linear (pseudoprimeira ordem), conforme as seguintes condições:

$$\frac{N}{N_0} = 1, \text{ se } Ct < Ct_{\text{lag}}$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-k' (Ct - Ct_{\text{lag}})}, \text{ se } Ct > Ct_{\text{lag}}$$

$$Ct_{\text{lag}} = \frac{1}{k'} \ln \left(\frac{N_1}{N_0} \right) \quad (18)$$

Alguns dos resultados encontrados por Driedger et al. (2001a) estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3. 4 – Resumo dos parâmetros cinéticos.

T (°C)	Esporos de <i>Bacillus subtilis</i>		Oocistos de <i>Cryptosporidium parvum</i>	
	<i>k</i> (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	<i>Ct</i> _{lag} (mg.min.L ⁻¹)	<i>k'</i> (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	<i>Ct</i> _{lag} (mg.min.L ⁻¹)
5	0,97	10	0,16	4,27
10	1,6	6,1	0,38	1,83
20	2,9	2,9	0,84	0,83
30	4,5	1,4	3,7	0,19

Fonte: Driedger et al. (2001a).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3.4, os autores observaram que o *B. subtilis* apresenta resistência inicial à oxidação do ozônio maior do que a do *C. parvum*, pois os valores *Ct*_{lag} medidos para o primeiro foram sempre maiores que os

medidos para o segundo. Quanto à velocidade da inativação, o comportamento foi contrário. Com relação à interferência da temperatura, pode-se observar que a velocidade de inativação decai com a diminuição da temperatura.

Rennecker et al. (2001) estudaram a inativação de oocistos de *Cryptosporidium parvum* aplicando-se ozônio, monocloramina e a combinação destes dois desinfetantes. Semelhante ao determinado por Driedger et al. (2001a), a curva de inativação de oocistos de *Cryptosporidium parvum* foi caracterizada por uma curta fase “lag” seguida por um decaimento de pseudoprimeira ordem. Trabalhando com pH 7 e a 20°C, o Ct_{lag} foi de 0,7 mg.min/L, valor este próximo ao determinado por Driedger et al. (2001a) de 0,83 mg.min/L.

Quando cloramina foi aplicada como desinfetante, o valor do Ct_{lag} calculado foi de aproximadamente 5.000 mg.min/L, e a constante cinética de pseudoprimeira ordem foi de $1,2 \times 10^{-3}$ L/min.mg. Em um terceiro experimento, Rennecker et al. (2001) aplicaram cloramina após a ozonização, e a constante cinética calculada para cloramina foi 2,5 vezes maior que o observado quando foi aplicada somente cloramina.

A técnica para inativação de microrganismos aplicando-se a combinação de diferentes desinfetantes, neste caso o ozônio seguido pela cloramina, tem-se mostrado eficiente. Uma vez que o ozônio deixa uma baixa concentração de residual, a cloramina pode ser utilizada com este objetivo.

Segundo Larson & Mariñas (2003), a cinética de inativação de esporos de *B. subtilis* pela combinação de ozônio e monocloramina caracterizou-se por uma fase “lag” seguida por decaimento de pseudoprimeira ordem. A fase “lag” diminuiu e a constante de velocidade aumentou com o aumento da temperatura. A energia de ativação do ozônio foi de 46,82 J/mol e para a da monocloramina foi de 79,64 J/mol.

Dow et al. (2006) estudaram a cinética de inativação de esporos de *Bacillus subtilis* por ozônio variando parâmetros de qualidade da água, como pH, temperatura, turbidez e carbono orgânico dissolvido. Para pH 6,6 e temperatura igual a 7°C, a constante cinética de pseudoprimeira ordem e o Ct_{lag} determinados foram, respectivamente, de 0,3 L/min.mg e 5,5 min.mg/L. Aumentando-se a temperatura para 22°C, os novos valores calculados foram de 5 L/min.mg e 2 min.mg/L e são da mesma ordem de grandeza dos apresentados na Tabela 3.4.

Como se pôde observar nas citações deste item, a cinética de inativação dos microrganismos patogênicos estudados apresenta uma fase inicial denominada “lag”, na qual o decaimento do número de microrganismos é muito pequeno, seguida por uma fase de decaimento segundo uma equação de pseudoprimeira ordem.

3.8. Inativação de microrganismos pelo ozônio

A inativação microbiana envolve vários fenômenos heterogêneos complexos que incluem etapas de transferência de massa do agente oxidante através da membrana e do citoplasma da célula, bem como reações químicas diversas. Além disso, a taxa de transferência de massa pode ser afetada por reações intra e extracelulares com biomoléculas específicas. Assim, a inativação do microrganismo é atingida quando seus constituintes vitais sofrem níveis de destruição irreversíveis (HUNT & MARIÑAS, 1999).

Autores como Lazarova et al. (1998) e Hunt & Mariñas (1999) citam a habilidade do ozônio em inativar diversos tipos de bactérias, cistos de parasitas como *Giardia* e *Cryptosporidium*, e alguns vírus resistentes à cloração. Embora o ozônio tenha poder para proporcionar alto grau de inativação, ele não deve ser utilizado como desinfetante secundário de água potável, pois sua concentração residual decai rapidamente (U.S. EPA, 1999b).

Langlais et al. (1991) cita que, dentre as bactérias vegetativas, a *E. coli* é uma das mais sensíveis à inativação pelo ozônio, enquanto que, cocos gram-positivos (*Staphylococcus* e *Streptococcus*), bacilos gram-positivos (*Bacillus*), e *Micobacteria* estão entre as espécies mais resistentes. Além disso, as formas esporuladas são sempre mais resistentes ao ozônio que as formas vegetativas.

Segundo Langlais et al. (1991), os vírus são muito mais resistentes ao ozônio do que bactérias na forma vegetativa, porém não mais resistentes que as bactérias na forma esporulada. Entretanto, os fagos são considerados bastante sensíveis ao ozônio.

Por sua vez, os cistos de protozoários são reconhecidos pela literatura como muito mais resistentes do que as bactérias vegetativas e vírus.

O ozônio pode remover 99% das bactérias coliformes em efluentes secundários de esgoto sanitário com dosagens inferiores ou iguais a 10 mg/L (WEF, 1996).

Rajala-Mustonen & Heininen-Tanski (1995), estudando desinfecção de águas para abastecimento, verificaram que a inativação de colifagos por ozônio foi mais rápida que a inativação por radiação ultravioleta e UV combinado com peróxido de hidrogênio. Com apenas dois minutos de exposição, a redução de colifagos foi de 6 log a 8 log, quando aplicado ozônio.

Lazarova et al. (1998) afirmam que dosagem de 7 mg/L, correspondente a um residual de ozônio de 0,1 mg/L, foi obtida redução de 3 a 4 log de coliformes fecais e *Streptococcus faecalis*, com tempo de contato igual a 10 minutos. O efluente final continha número menor ou igual a 200 CF/100mL. Eles verificaram ainda que aumentando a dosagem para valores mais altos, 40 a 50 mg/L, padrões mais restritivos podem ser alcançados, 2,2 CF/100mL.

Costa (2003) afirmou que a ozonização é muito eficiente para desinfetar efluentes de águas residuárias domiciliares quanto à inativação de coliformes totais (7,51 log) e fecais (6,98 log). Além disso, essa eficiência de inativação é dependente da eficiência da transferência do ozônio da fase gasosa para líquida.

Com relação à inativação de vírus, Olivieri & Ribeiro (1993) afirmam que estes foram completamente inativados com concentração de ozônio residual menor que 0,5 mg/L em apenas 30 segundos no tratamento de águas de abastecimento.

Em pesquisa citada pela WEF (1996), poliovírus, considerados um dos vírus mais resistentes à ação do cloro, foram inativados em 99,9%, utilizando-se dose residual de 0,4 mg/L e tempo de contato igual a 4 minutos.

Lazarova et al. (1998) afirmam que o ozônio é muito efetivo contra os bacteriófagos, para os quais se conseguiu inativar em 5 log o bacteriófago altamente resistente MS2 utilizando-se de 5 mg/L em apenas 5 minutos de contato.

Outros estudos registram o uso da ozonização na inativação em até 99,9% dos cistos da *Giardia muris* e *Giardia lambia* (WEF, 1996).

Kanjo et al. (2000) estudaram a aplicação do ozônio na inativação de oocistos de *Cryptosporidium parvum* e *Cryptosporidium muris*, na desinfecção de águas de abastecimento em reatores em escala de bancada operados em batelada. Os valores de

Ct necessários para redução de 2 log e 3 log, respectivamente para *C. parvum* e *C. muris*, foi de 3 e 8 mg.min/L.

Lazarova et al. (1999) compararam a cloração/descloração com alguns processos avançados de desinfecção de águas residuárias (radiação ultravioleta, ozônio e filtração por membrana), confrontando os resultados em termos de eficiência e parâmetros de projeto. Entre suas conclusões, os autores afirmaram que a ozonização é solução viável nos casos de requerimentos mais altos de qualidade da água quanto à inativação de vírus e protozoários.

Gehr et al. (2003) utilizaram ozônio para inativação de *Clostridium perfringens* e MS-2 Colifagos presentes no efluente de uma Estação de Tratamento de Esgoto do Canadá. Segundo os autores, aplicando dosagens de ozônio de 30 a 50 mg/L e tempos de contato de 5 a 45 minutos, foi obtida eficiência de 1 log na inativação de *Clostridium perfringens* e de 3 log na inativação de Colifagos MS-2 concluindo que o ozônio é um excelente desinfetante de vírus, uma vez que o colifagos é indicador de vírus. Ainda vale ressaltar a alta resistência do *Clostridium* à ação bactericida do ozônio.

Encephalitozoon intestinalis é um microsporidium patogênico de humanos e animais e tem sido detectado em águas superficiais. John et al. (2005) aplicaram cloro e ozônio na desinfecção de esporos de *E. intestinalis*. Foram aplicadas doses de ozônio de 0,5 e 1 mg/L, e para se atingir eficiências de 2 log foram necessários, tempos de contato de 6,72 e 3,74 minutos, respectivamente. Quando 1 mg/L de cloro foi aplicado, o tempo de contato para atingir mesma eficiência foi de 124 minutos.

A Tabela 3.5 apresenta um resumo da ação do ozônio na inativação de microrganismos reportadas em algumas pesquisas.

Tabela 3. 5 – Ação do ozônio na inativação de microrganismos.

Microrganismo	Dose	Tempo de Contato	Eficiência	Referência
<i>Coliformes fecais</i>	7 mg/L	10 minutos	3 a 4 log	Lazarova et al. (1998)
Polivírus	0,4 mg/L	4 minutos	3 log	WEF (1996)
Bacteriófagos	5 mg/L	5 minutos	5 log	Lazarova et al. (1998)
<i>C. perfringens</i>	30 a 50	5 a 45 minutos	1 log	Gehr et al. (2003)

3.9. Fatores que afetam a desinfecção por ozônio

Segundo WEF (1996), os principais fatores que influenciam na desinfecção com ozônio são: dose de ozônio, tempo de contato, sólidos suspensos, pH, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico, temperatura e a geometria da câmara de contato.

O tempo de contato deve ser o suficiente para que ocorra a mistura entre o ozônio e a água residuária. Com relação à dose aplicada, esta deve ser suficiente para satisfazer as reações com as espécies inorgânicas e orgânicas, bem como inativar os microrganismos presentes na água residuária.

Com relação à qualidade do esgoto, Bilotta (2000) afirma que variações nos parâmetros DQO e sólidos suspensos resultam em alterações na disponibilidade do ozônio para as reações com os microrganismos, refletindo diretamente na eficiência de inativação.

Dias (2001) cita problemas relacionados à transferência de massa gás-líquido como uma das causas para a baixa representatividade dos resultados obtidos, em sua pesquisa, na desinfecção de esgoto sanitário por ozonização quando comparada à desinfecção por radiação ultravioleta.

Driedger et al. (2001b) observaram que com decréscimo da temperatura, os valores das constantes de velocidade de inativação diminuíram e que para o intervalo de pH entre 6 e 8, estas constantes praticamente não se alteraram.

3.10. Microrganismos indicadores

“A detecção e quantificação de todos os microrganismos patogênicos potencialmente presentes na água é laboriosa, demanda tempo – o que é maléfico quando se precisa tomar medidas corretivas ou preventivas com base no resultado –, os custos são elevados e nem sempre se obtém resultados positivos ou que confirmem a presença do microrganismo” (DANIEL et al., 2001, p. 20).

Nesse sentido são utilizados microrganismos indicadores para sugerir a ocorrência de contaminação fecal, verificar a eficiência de processos de tratamento de

água e esgoto e possível deterioração ou pós-contaminação da água no sistema de distribuição. A escolha de tal microrganismo é difícil, pois, segundo Feachem (1983)⁹ apud Daniel et al. (2001), deve apresentar as seguintes características: i) ser membro normal da flora intestinal de indivíduos sadios; ii) habitar o intestino e ser exclusivamente de origem fecal e humana; iii) deve estar presentes quando os patogênicos estiverem presentes e ausente quando os patogênicos estiverem ausentes; iv) não ser capaz de crescer em ambiente externo ao intestino; v) deve ser tão resistente quanto os patogênicos; vi) estar presente em maior número do que os patogênicos fecais; vii) ser fácil de ser detectado e quantificado e viii) não ser patogênico. Atender a todas essas características é praticamente impossível e, assim, torna-se difícil encontrar um microrganismo adequado.

Segundo Daniel et al. (2001), no Brasil, seguindo tendência internacional, até o final da década de 1980, o controle microbiológico de qualidade de água de consumo se fundamenta na presença de bactérias do grupo coliformes. No entanto, tem sido constatada a fragilidade deste controle, que, embora de grande praticidade, não garante a ausência de outros microrganismos patogênicos nas águas. Desta forma, pesquisas têm se dirigido ao uso de outras bactérias, protozoários como *Giardia* e *Cryptosporidium* e diversos tipos de vírus entéricos. A Tabela 3.6 apresenta os principais microrganismos indicadores de contaminação fecal.

⁹ Feachem, R. G., (1983). Detection, survival and removal of pathogens in the environment. In: *Sanitation and disease health aspects of excreta and wastewater management*. John Wiley & Sons.

Tabela 3. 6 – Microrganismos propostos como indicadores de patogênicos.

Organismo indicador	Indicador de contaminação	Bom Indicador
Bactérias Coliformes	Contaminação de origem fecal e não fecal.	Bactérias entéricas, alguns vírus e microrganismos menos resistentes que esse grupo.
Bactérias do grupo coliformes fecais	Contaminação de origem fecal. São bons indicadores para águas balneárias.	Bactérias entéricas, alguns vírus e microrganismos menos resistentes que esse grupo.
<i>Klebsiella</i>	Contaminação de origem fecal e não fecal. É o principal componente da população de coliformes na vegetação e em resíduos de indústria de papel, têxtil e outros.	O recrescimento de coliformes em sistemas de distribuição de água.
<i>Escherichia coli</i>	Poluição recente de origem exclusivamente fecal.	Bactérias entéricas de origem humana, vírus e microrganismos menos resistentes.
Colifagos	Poluição de origem fecal. É bastante utilizado na avaliação de qualidade da água.	Vírus
<i>Clostridium perfringens</i>	Ótimo indicador de poluição fecal onde foi utilizada a desinfecção, ou onde há poluição remota	Protozoários

Fonte: Adaptada de Dias (2001).

Entre os microrganismos indicadores citados na Tabela 3.6, *E. coli*, Colifagos e *Clostridium perfringens* foram estudados nesta pesquisa de doutorado como indicadores de poluição fecal e para avaliação da eficiência do sistema de ozonização proposto nesta pesquisa.

3.10.1. *Escherichia coli*

As bactérias da espécie *Escherichia coli* são encontradas naturalmente nos tratos intestinais dos seres humanos, possuem forma de bastonetes e parede celular Gram-negativa e são anaeróbias facultativas que fermentam lactose, produzindo ácido e gás. Elas são indicadoras de contaminação recente de origem exclusivamente fecal e

funcionam como bom indicador de bactérias entéricas de origem humana, vírus e microrganismos menos resistentes. No meio ambiente, elas podem sobreviver de 2 a 5 meses em reservatórios de água e, em uma bancada de aço inoxidável seca, sobrevive facilmente até 2 meses (BLACK, 2002).

A maioria das cepas de *E. coli* é inofensiva, porém algumas cepas são patogênicas tanto aos humanos quanto a diversos animais, principalmente jovens (suínos, bovinos e ovinos). Esta patogenicidade só pode ser confirmada pela demonstração da produção de toxinas ou por investigações epidemiológicas (GONÇALVES et al., 2003).

As cepas de *E. coli* toxigênicas (*E. coli* enterotoxigênica – ETEC), provocam diarreia aquosa e são reconhecidas como uma das principais causas das gastroenterites por *E. coli* ou da chamada “diarreia dos viajantes”. Há, ainda, cepas enterohemorrágicas (EHEC) que provocam inflamação do cólon e hemorragia, sendo o mais frequente e virulento agente da colite hemorrágica humana o sorotipo *E. coli* O157:H7.

As técnicas detecção e quantificação de *Escherichia coli* são simples e rápidas de serem executadas, fornecendo o resultado em poucos dias ou em até 24 horas. Os métodos mais utilizados na Engenharia Sanitária são: tubos múltiplos, substratos cromogênicos e contagem em membranas filtrantes que foi utilizado nesta pesquisa.

Como citado anteriormente, vários estudos têm apresentado as falhas do uso do grupo coliformes, ao qual pertence a espécie *E. coli*: (i) baixa sobrevivência fora do trato intestinal, particularmente em ambientes marinhos; (ii) definição incerta como um grupo e (iii) baixa relação com a presença de bactérias patogênicas e vírus. Assim, torna-se importante considerar outros indicadores na avaliação microbiológica das águas (DANIEL et al., 2001).

3.10.2. Colifagos

Os bacteriófagos ou simplesmente fagos são vírus que infectam bactérias e o seu uso, como modelo para indicar presença de vírus entéricos patogênicos, começou na década de 1930.

Os colifagos são bacteriófagos que infectam e replicam em cepas hospedeiras de *E. coli* e são utilizados como indicador de vírus.

A vantagem de se utilizar o colifagos como indicador de vírus é sua facilidade de quantificação realizada em reduzido tempo, obtendo o resultado final entre 4 e 6 horas após a incubação das placas. Ainda pode-se citar que as taxas de inativação de colifagos são similares àquelas reportadas para muitos patogênicos. (PAYMENT & FRANCO, 1993).

Nesta pesquisa de doutorado, o controle e a quantificação de colifagos foi realizada segundo recomendações da CETESB/L5.225 (CETESB, 1990).

3.10.3. *Clostridium perfringens*

As bactérias *Clostridium perfringens* são anaeróbias obrigatórias, Gram-positivas e possuem forma de bacilos curtos e a capacidade de formar esporos e de reduzir sulfito. Elas são patogênicas, de origem exclusivamente fecal, e causam gangrena gasosa ou intoxicação alimentar (BLACK, 2002).

Devido a sua característica de formar esporos, possuem maior resistência às adversidades do meio ambiente e aos desinfetantes que as espécies *E. coli* e colifagos. Esporos de *C. perfringens* têm sido sugeridos como possível indicador alternativo ao *Cryptosporidium* e outros patogênicos altamente resistentes, devido à comprovada resistência desse indicador ao cloro, a outros desinfetantes e condições ambientais adversas. Com o auxílio de métodos simples de filtração em membrana ou tubos múltiplos, um meio seletivo e incubação anaeróbia, torna-se possível exames de rotina da água para detectar *C. perfringens* (VENCZEL et al., 1997).

A técnica utilizada nesta pesquisa para detectar e quantificar *Clostridium perfringens* foi desenvolvida pela CETESB (Método CETESB L5/213).

4. Material e Métodos

Nesta pesquisa de doutorado, estudou-se a hidrodinâmica, a transferência de massa gás-líquido e a inativação de microrganismos indicadores na desinfecção de esgoto sanitário por ozonização. Ela foi dividida em três experimentos: no primeiro, EXPERIMENTO I, características hidrodinâmicas das bolhas ascensionais de ozônio – concentração, velocidade e diâmetro – foram quantificadas e correlacionadas aos resultados obtidos em ensaios de desinfecção do efluente de um reator UASB; no segundo experimento, EXPERIMENTO II, ensaios em batelada foram realizados variando-se a dosagem de ozônio aplicado¹⁰, o tempo de contato¹¹ e a vazão aplicada de ozônio¹²; e no EXPERIMENTO III, foram executados ensaios de desinfecção com escoamento contínuo variando-se também a dose de ozônio aplicado e o tempo de contato, além da vazão e do sentido de escoamento do esgoto.

4.1. Instalações experimentais

Duas instalações experimentais foram construídas para o desenvolvimento desta pesquisa: a primeira no Laboratório de Hidráulica Ambiental do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA), para realização de ensaios de velocimetria a laser e para determinação da concentração e do diâmetro das bolhas de ozônio, e a segunda, na Estação de Tratamento de Esgotos do Campus da USP de São Carlos, onde

¹⁰ Concentração média de ozônio aplicado durante o ensaio.

¹¹ Tempo de realização do ensaio de desinfecção, ou tempo de aplicação do ozônio.

¹² Vazão de gás quantificada na saída do gerador de ozônio. Este gás é a mistura entre oxigênio e ozônio, porém nesta pesquisa foi nomeada de vazão de ozônio.

foram realizados os ensaios de desinfecção. Em cada uma destas instalações, os componentes básicos utilizados foram os mesmos: coluna de ozonização ou câmara de contato, frascos lavadores de gás (*off-gas*) e gerador de ozônio.

4.1.1. Coluna de ozonização

A coluna de ozonização foi construída em acrílico transparente a partir de um tubo de 2 m de altura, 100 mm de diâmetro interno e 5 mm de espessura e foi projetada para funcionar tanto em regime de operação descontínuo (batelada) quanto contínuo (corrente ou contracorrente). Além disso, a coluna de ozonização possuía três pontos de coleta de amostras intermediários que foram automatizados para coleta simultânea das amostras. O desenho e a fotografia desta coluna estão apresentados na Figura 4.1.

A base da coluna de ozonização possuía uma tampa em acrílico flangeada e presa por parafusos em aço-inox de 1/4'', na qual uma conexão de 1'' em PVC com rosca interna (fêmea) foi colada para fixação do difusor poroso. Este difusor de ar foi utilizado para geração das bolhas ascensionais de ozônio e foi confeccionado em plástico microporoso de 75 mm de diâmetro, 70 mm de altura e com poros de 20 µm de abertura, cuja vazão de ar máxima recomendada era de 3 m³/h. Pôde-se observar, durante os ensaios, que o gás ozônio não destruía ou corroía este difusor. Também na tampa inferior, encontravam-se um registro esfera, em aço-inox, para abertura e fechamento do fluxo de ozônio, e outro, em PVC, para descarte do líquido da coluna de ozonização.

Já no topo da coluna de ozonização, encontravam-se quatro furos roscáveis: dois para liberação do *off-gas*, um para preencher a coluna de ozonização com esgoto e outro para limpeza com água potável. Na Figura 4.2, estão apresentadas fotografias da base e do topo da coluna de ozonização, e a Figura 4.3 representa um desenho esquemático com as suas medidas.

Figura 4. 1 – Desenho e fotografia da coluna de ozonização em acrílico (cotas em milímetro).

Figura 4. 2 – Detalhes da coluna de ozonização em acrílico: (a) e (b) base da coluna de ozonização; (c) topo da coluna de ozonização; (d) difusor.

Figura 4. 3 – Desenho esquemático da base e do topo da coluna de ozonização (medidas em milímetro).

4.1.2. Pontos de coleta da coluna de ozonização

A coluna de ozonização possuía cinco pontos de coleta de amostras: dois pontos posicionados a 7,5 cm da base ou do topo desta colunas, para coleta das amostras do afluente e do efluente – ensaios com o sistema operado em fluxo contínuo – e outros três pontos de coleta intermediários distribuídos ao longo de sua altura e espaçados a cada 50 cm, sendo o ponto inferior a 50 cm da base da coluna de ozonização. Estes pontos podem ser visualizados na Figura 4.1.

Foi necessário desenvolver método para coleta de amostras que quantificassem a concentração de ozônio residual ao longo da altura da coluna de ozonização. Para isso, um sistema de automação composto por válvulas pneumáticas e painel eletrônico foi desenvolvido para coleta manual ou automática de amostras. Assim, as amostras podiam ser coletadas simultaneamente nos três distintos pontos de amostragem intermediários e com isso ser verificada a evolução da concentração de ozônio residual, bem como a de parâmetros físico-químicos e biológicos em alturas e intervalos de tempo diferentes.

Por exemplo: para os ensaios realizados com tempo de contato de 20 minutos, as amostras foram coletadas a cada cinco minutos, controlando-se automática ou manualmente a abertura e o fechamento das válvulas pneumáticas. A Figura 4.4 ilustra este sistema de coleta.

Figura 4. 4 – Sistema de coleta de amostras: (a) vista geral; (b) painel de controle; (c) coleta de amostras; (d) válvula pneumática; (e) válvula reguladora da pressão para abertura e fechamento das válvulas pneumáticas.

4.1.3. Frasco lavador de gás

O *off-gas*, a quantidade de ozônio gasoso que não se transfere para o meio líquido, deve ser capturado por frascos lavadores preenchidos com solução de iodeto de potássio (KI) a 2%. Este procedimento visa à quantificação deste *off-gas* (Método Iodométrico – APHA, 1998) e a decomposição do ozônio, evitando, assim, que este gás seja liberado para a atmosfera, uma vez que o ozônio é tóxico.

Na instalação experimental, um frasco cilíndrico de vidro – com capacidade de 1 litro – foi usado como lavador do *off-gas* (Figura 4.5). Ele era conectado ao topo da coluna de ozonização por uma mangueira de silicone, e sua tampa era composta por um tubo de extremidade porosa mergulhada na solução de iodeto de potássio a 2%.

Figura 4. 5 – Frasco lavador de gás.

4.1.4. Gerador de ozônio

O gerador de ozônio utilizado nesta pesquisa, fabricado pela empresa nacional EAGLESAT®, era composto por uma unidade geradora de oxigênio ($O_2/5$ LPM), um compressor sem óleo e o gerador de ozônio ($O_3/7g$). O gerador de oxigênio, segundo o fabricante, separa o oxigênio do ar utilizando o processo de adsorção chamado PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Neste processo, são usadas peneiras moleculares de material poroso que, quando expostas a gases ou líquidos, apresentam forte atração pelos mesmos.

O gerador de ozônio era do tipo *Corona Discharge* sendo composto por: um gerador de alta tensão, uma chave seletora de tensão (0, 20%, 40%, 60%, 80% ou 100%), válvulas de controle de pressão e vazão de oxigênio e o reator *Corona Discharge*. Segundo informações do fabricante, o gerador de ozônio tem capacidade de produzir $7 \pm 0,7$ g O_3/h , mas, conforme ensaio realizado para calibração do mesmo, a produção máxima alcançada, nas condições em que os ensaios nesta pesquisa foram realizados, foi de aproximadamente 3 g O_3/h .

O rotâmetro acoplado ao sistema gerador de ozônio era graduado de 1 a 5 L O_2/min com apenas uma medida interna, 3 L O_2/min . Devido à necessidade de maior precisão, foi adquirido outro rotâmetro e posto na linha de saída do gerador de ozônio,

graduado de 0,5 L/min a 5 L/min, com exatidão de $\pm 4\%$ do fundo de escala segundo o fabricante. Na Figura 4.6 está ilustrado o gerador de ozônio.

Figura 4. 6 – Sistema gerador de ozônio e rotâmetro.

4.1.5. Instalação experimental no CRHEA

O Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada localiza-se no município de Itirapina (SP), às margens da Represa do Lobo. Nele encontra-se o Laboratório de Hidráulica Ambiental, onde se desenvolvem pesquisas sobre escoamento de condutos livres e forçados utilizando-se sistemas de emissão/absorção de raios gama a partir de uma fonte de cézio-137 e Laser para determinação dos perfis de concentração de bolhas de ar e das velocidades locais e instantâneas, flutuações de velocidade, tensões turbulentas, vorticidades e linhas de corrente.

Nesta pesquisa, os sistemas de radiação gama e laser foram utilizados, respectivamente, para determinação dos perfis de concentração de bolhas de ozônio e dos campos de velocidades instantâneos e médios destas bolhas. A infra-estrutura do Laboratório de Hidráulica ainda foi usada para calibração do gerador de ozônio pelo método iodométrico (APHA, 1998). Maiores detalhes destes ensaios encontram-se em

seus respectivos itens neste capítulo. As Figuras 4.7 a 4.9 representam fotografias tiradas durante a execução destes ensaios.

Figura 4. 7 – Fotografia obtida durante os ensaios com o sistema de radiação gama.

Figura 4. 8 – Fotografia obtida durante os ensaios com o sistema laser.

Figura 4. 9 – Fotografia obtida durante os ensaios de calibração do gerador de ozônio.

4.1.6. Instalação experimental na ETE/USP São Carlos

Na época desta pesquisa, a Estação de Tratamento de Esgotos do Campus da USP de São Carlos (ETE/USP São Carlos) era composta por grade e caixa de remoção de areia (tratamento preliminar), estação elevatória, tanque pulmão, e três reatores em escala plena: dois reatores UASB – um convencional e outro com meio suporte – e um reator anaeróbio-aeróbio de leito expandido (RAALEX). Paralelamente, outras instalações foram construídas para as mais diversas finalidades utilizando o esgoto bruto ou os efluentes destes reatores.

O esgoto tratado nesta estação era proveniente do próprio Campus da USP e de uma parte da rede coletora da cidade de São Carlos e, segundo Passig (2005), tinha características que variavam entre médio e forte, de acordo com classificação de Metcalf & Eddy (2003).

Optou-se por utilizar o efluente do reator UASB convencional – aqui denominado de efluente anaeróbio – nos ensaios de desinfecção desta pesquisa, pois seu efluente apresentava qualidade mais adequada para execução destes ensaios, quando comparado aos outros efluentes disponíveis, devido a menor quantidade de sólidos suspensos e DQO e à elevada alcalinidade total. A Tabela 4.1 apresenta as características do esgoto bruto e do efluente deste reator UASB determinadas por Passig (2005).

Tabela 4. 1 – Características do esgoto sanitário afluente e efluente ao reator UASB convencional.

Variáveis	Esgoto Bruto	Efluente UASB
pH	6,3 – 7,5 ⁽¹⁾	6,5 – 6,6
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	212 ± 75 ⁽²⁾	303 ± 49
DQO (mg/L)	566 ± 216	183 ± 152
Sólidos Totais (mg/L)	557 ± 310	388 ± 127
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	350 ± 165	249 ± 199
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	207 ± 145	138 ± 131
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	121 ± 75	82 ± 76
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	91 ± 62	56 ± 53
Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	30 ± 51	26 ± 25

Notas: (1) valores mínimo e máximo; (2) média ± desvio padrão. Fonte: Passig (2005, p.45 e p.87).

A instalação experimental de ozonização montada na ETE/USP São Carlos era composta pela coluna de ozonização em acrílico, outra coluna auxiliar em PVC, painel de automação para coleta de amostras intermediárias e conjunto inversor de frequência-bomba dosadora, todos estes montados em um suporte de ferro (Figura 4.10). Além destes, uma bomba centrífuga era utilizada para recalcar o efluente do reator UASB diretamente para a coluna de ozonização em acrílico (Sistema Batelada), ou para uma caixa de água, de onde o esgoto era recalcado pela bomba dosadora até a coluna de ozonização para os ensaios operados com escoamento contínuo. Esta instalação foi utilizada durante a execução dos três experimentos desta pesquisa que estão descritos nos itens 4.2 a 4.4

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam fotografias da instalação experimental montada na ETE/USP São Carlos, bem como de seus componentes. Vale salientar ainda que parte dos equipamentos utilizados nesta pesquisa foram de uso comum à instalação experimental de Salla (2006), como o gerador de ozônio, a bomba centrífuga e a caixa de água.

Figura 4. 10 – Fotografia da instalação experimental da ETE/USP São Carlos: (a) coluna de ozonização auxiliar em PVC; (b) coluna de ozonização principal; (c) painel de automação; (d) suporte do frasco lavador de gás; (e) bomba dosadora; (f) caixa elétrica com inversor de frequência.

Figura 4. 11 – Equipamentos da instalação experimental da ETE/USP São Carlos: (a) bomba centrífuga; (b) bomba dosadora; (c) registros para controle do fluxo de água e esgoto; (d) reservatório de esgoto.

4.2. Experimento I: Caracterização hidrodinâmica das bolhas de ozônio

Esta etapa teve como objetivo específico determinar características hidrodinâmicas das bolhas ascensionais de ozônio, tais como: velocidade, concentração e diâmetro, correlacionando-as às variáveis de projeto de ozonização de águas: dosagem de ozônio aplicado, ou, simplesmente, dosagem ou dose, tempo de contato e vazão de ozônio.

Como já citado anteriormente, uma instalação experimental de ozonização foi montada no Laboratório da Hidráulica Ambiental do CRHEA (EESC/USP) para realização dos ensaios de caracterização hidrodinâmica das bolhas de ozônio: determinação de seus perfis de concentração pelo sistema de radiação gama a partir de uma fonte de cézio-137, de seus campos de velocidades instantâneos e médios pela

técnica de velocimetria a laser por processamento de imagens (VLPI) e de seus diâmetros equivalentes. Além disso, foi realizado o ensaio para calibração do gerador de ozônio. Quanto aos ensaios de desinfecção de esgoto sanitário, estes foram realizados na Estação de Tratamento de Esgoto do Campus da USP em São Carlos.

Devido ao grande volume de esgoto utilizado nestes ensaios, à impossibilidade de se obter esgoto tratado no local e ao fato da localização do CRHEA estar a aproximadamente 20 km da Estação de Tratamento de Esgotos do Campus da USP de São Carlos, foi decidido utilizar água de abastecimento nos ensaios com os sistemas de radiação gama e laser. Além disso, a presença de sólidos em suspensão no esgoto sanitário poderia dificultar a visualização das bolhas ascensionais de ozônio e até mesmo confundi-las com o material em suspensão.

Para manter as mesmas características de escoamento dos ensaios de caracterização hidrodinâmica e de desinfecção, foi decidido trabalhar com vazões de ozônio relativas a diferentes tempos de contato e dosagens de ozônio. Isto é, definidos o nível de água na coluna (NA), o tempo de contato (t) e a dosagem de ozônio aplicado (D), a respectiva vazão de ozônio era calculada de acordo com as curvas obtidas na calibração do gerador de ozônio. Assim, os ensaios de velocimetria a laser e de medição das concentrações de bolhas pela radiação gama foram realizados com esta vazão. A Tabela 4.2 apresenta as variáveis destes ensaios.

Tabela 4. 2 – Variáveis dos ensaios do Experimento I.

Ensaio	NA ⁽¹⁾ (m)	V ⁽²⁾ (L)	D ⁽³⁾ (mg/L)	t ⁽⁴⁾ (min)	Q ⁽⁵⁾ (L _g /h)	Curva de calibração
A	1,02	8	10	10	298	40%
B	1,02	8	10	10	63	60%
C	1,02	8	20	10	76	80%
D	1,02	8	20	10	220	60%
E	1,02	8	20	20	298	40%
F	1,02	8	20	20	63	60%
G	1,52	12	10	10	45	80%
H	1,52	12	10	10	129	60%
I	1,52	12	10	20	37	60%
J	1,52	12	10	20	232	40%
K	1,52	12	20	10	67	100%
L	1,52	12	20	10	157	80%
G'	1,52	12	20	20	45	80%
H'	1,52	12	20	20	129	60%
M	1,92	15	10	10	68	80%
N	1,92	15	10	10	197	60%
O	1,92	15	10	20	56	60%
P	1,92	15	10	20	284	40%
Q	1,92	15	20	10	106	100%
R	1,92	15	20	10	239	80%
M'	1,92	15	20	20	68	80%
N'	1,92	15	20	20	197	60%

Notas: (1) Nível de água/esgoto; (2) volume ozonizado; (3) dose de ozônio aplicado; (4) tempo de contato; (5) vazão aplicada de ozônio.

Algumas observações devem ser feitas quanto à definição destes ensaios:

- O tempo de realização dos ensaios com os sistemas laser e de radiação gama foi suficiente para adquirir os dados necessários e foram, normalmente, inferiores aos tempos descritos na Tabela 4.2, que só foram aplicados nos ensaios de desinfecção;
- A escolha dos níveis de água foi em função dos números de pontos de amostragem intermediários: 1 ponto para NA = 1,02 m, 2 pontos para NA = 1,52 m e 3 pontos para NA = 1,92 m (Figura 4.1);
- Vale lembrar que os ensaios de velocimetria a laser e de radiação gama foram realizados em batelada, assim, o único movimento registrado foi o das bolhas de ozônio;

- Os ensaios E e F têm valores de vazão de ozônio idênticos aos dos ensaios A e B, ou seja, tiveram as mesmas respostas nos ensaios de caracterização hidrodinâmica, porém diferentes resultados nos ensaios de desinfecção;
- Nos ensaios com $NA = 0,92$ m, não foi realizado ensaio com dose aplicada de 10 mg/L e tempo de contato de 20 minutos, devido à baixa produção de ozônio necessária (0,24 g O_3 /h) que implicaria em vazões de ozônio também baixas;
- Para cada trio: nível de água, dosagem de ozônio aplicado e tempo de contato, existem dois diferentes valores de vazão de ozônio, o que permite comparar dois ensaios de desinfecção de características semelhantes realizados com vazões de ozônio diferentes; e
- A fonte cézio-137, que emite raios gama, e o gerador de plano de luz laser foram posicionados, em relação à coluna de ozonização, de forma que o feixe de radiação e o plano de luz atingissem o eixo central da coluna.

Nos Itens 4.2.1 a 4.2.4, os ensaios de caracterização hidrodinâmica das bolhas de ozônio e de desinfecção de esgoto sanitário estão descritos abordando-se seus respectivos métodos e material.

4.2.1. Ensaios com radiação gama

Para a determinação dos perfis de concentração de bolhas de ozônio foi empregada a técnica de emissão/absorção de raios gama. Uma fonte de cézio-137 emitia raios gama, que passavam pela coluna de ozonização preenchida com água de abastecimento e borbulhada por ozônio gasoso, para um tubo fotomultiplicador que transformava esta radiação gama em pulsos elétricos. Em seguida, o analisador quantificava e transformava os pulsos elétricos em números que foram utilizados em equações matemáticas para determinação da concentração de bolhas. O esquema da Figura 4.12 mostra o princípio desta técnica.

Figura 4. 12 – Esquema geral para aquisição das concentrações de ar pela técnica de raios gama.

Os equipamentos necessários para execução dos ensaios com césio-137 foram: fonte de césio-137, que por questões de segurança encontrava-se dentro de um invólucro de chumbo; tubo fotomultiplicador para transformar as emissões de raio gama em pulsos elétricos; aparelho analisador, que era responsável pela contagem dos pulsos emitidos pelo tubo fotomultiplicador, e computador para armazenar os dados.

A introdução do computador para armazenar os dados dos ensaios com radiação gama foi realizada por Salla (2006) durante a sua pesquisa de doutorado. A impressora do aparelho analisador estava danificada e, assim, resolveu-se este problema com o desenvolvimento de um programa computacional para aquisição das contagens de pulsos. Na Figura 4.13, observa-se uma foto do sistema de radiação gama, enquanto a Figura 4.14 apresenta os equipamentos descritos anteriormente.

Figura 4. 13 – Instalação experimental para ensaio com cézio-137: (a) coluna de ozonização; (b) invólucro de chumbo que contém a fonte de cézio-137; (c) invólucro de chumbo que contém o tubo fotomultiplicador; (d) pesos para equilibrar os suportes de chumbo; (e) sentido da emissão dos raios gama.

Figura 4. 14 – Instalação experimental para ensaio com céσιο-137: (a) aparelho analisador; (b) tubo fotomultiplicador acoplado ao invólucro de chumbo; (c) alinhamento dos invólucros de chumbo com a coluna de ozonização.

Antes do início dos experimentos, foi necessário alinhar os invólucros de chumbo com a coluna de ozonização. Para isso se efetuaram medidas extremas: coluna vazia e preenchida apenas com líquido, anotando os valores medidos para a radiação. Caso os valores da concentração de bolhas medidos na mistura ar/água fossem intermediários às duas medições anteriores, significava que o equipamento estava bem alinhado.

4.2.1.1. Procedimento da técnica de raios gama

A coluna de ozonização foi dividida em 18 seções quadradas de 10 cm de lado a partir de um ponto 12 cm acima da base da coluna. O centro de cada uma destas seções correspondia aos pontos de incidência do feixe de raios gama, no qual foram medidas as

concentrações de bolhas de ozônio. Na Figura 4.15, pode-se observar a divisão da coluna de ozonização nas 18 seções quadradas.

Figura 4. 15 – Perfil da coluna de ozonização nos ensaios da técnica de radiação gama (cotas em metro).

A seqüência de procedimentos para obtenção das contagens de pulsos elétricos foi efetuada da seguinte maneira:

1. Alinhar a fonte de cézio-137 com a coluna de ozonização na altura do primeiro ponto de incidência, Ponto 1 a 17 cm acima da base da coluna;

2. Encher a coluna de ozonização até o nível de água de maior cota, neste caso 1,92 m;
3. Colocar 500 mL de solução de iodeto de potássio a 2% no frasco lavador de gás, para decomposição das moléculas de ozônio evitando sua liberação para a atmosfera;
4. Iniciar a contagem dos pulsos ainda sem borbulhar ozônio. Medir 20 pulsos em intervalos de 20 segundos e calcular seu valor médio I_1 (contagem de absorção da radiação gama apenas com água);
5. Ligar o gerador de ozônio, ajustar a vazão de ozônio desejada e iniciar a contagem de 20 pulsos. Depois ajustar outra vazão, também definida para a mesma altura e iniciar nova contagem de pulsos. Medir 20 pulsos para cada vazão de ozônio e calcular os respectivos valores médios I_2 (contagem de absorção da radiação gama com borbulhamento de ozônio);
6. Após medir os pulsos para cada vazão de ozônio relativa ao nível de água de 1,92 m, baixar o nível para a cota de 1,52 m e iniciar novas contagens dos valores de I_1 e I_2 , passos 4 e 5. Em seguida fazer o mesmo para o nível de água 1,02 m;
7. Terminadas as medições para o primeiro ponto de incidência, esvaziar a coluna de ozonização, alinhar a fonte de cézio-137 com o segundo ponto, Ponto 2 a 27 cm da base da coluna, encher novamente a coluna com água e repetir os procedimentos 4, 5 e 6; e
8. O ensaio termina após a medição dos pulsos no último ponto de incidência, Ponto 18 a 187 cm da base da coluna.

4.2.1.2. Equações para determinação das concentrações de bolhas

No equacionamento do sistema de radiação gama, a partir da fonte de cézio-137, quatro variáveis que influenciam na atenuação do feixe incidente são consideradas:

- Espessura do material a ser atravessado (X), cm;
- Intensidade do feixe incidente (I), nº fótons/m².s;
- Densidade aparente do meio (ρ), g/cm³; e
- Coeficiente de atenuação de massa do absorvedor (μ), cm²/g.

A técnica de radiação gama a partir de uma fonte de cézio-137 foi utilizada anteriormente por Pimentel (1999) e Lima (2003) para determinar os perfis de concentração de bolhas de ar. Conseqüentemente, o equacionamento e os ajustes na aparelhagem feitos por eles foram aproveitados nesta pesquisa.

Admitindo um feixe incidente em uma coluna cheia de água, resulta:

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-[\mu_W \cdot \rho_W \cdot X_W + \mu_{\text{ACRÍLICO}} \cdot \rho_{\text{ACRÍLICO}} \cdot X_{\text{ACRÍLICO}}]} \quad (19)$$

I_1 : contagem de absorção da radiação gama apenas com água, n° fótons/m².s;

μ_W : coeficiente de atenuação da água (0,0857 cm²/g);

ρ_W : densidade aparente da água, g/cm³;

X_W : espessura de ocupação da água, cm;

$\mu_{\text{ACRÍLICO}}$: coeficiente de atenuação do acrílico, cm²/g;

$\rho_{\text{ACRÍLICO}}$: densidade aparente do acrílico, g/cm³;

$X_{\text{ACRÍLICO}}$: espessura de ocupação do acrílico, cm.

Como os valores de $\mu_{\text{ACRÍLICO}}$, $\rho_{\text{ACRÍLICO}}$ e $X_{\text{ACRÍLICO}}$ são constantes, pode-se considerar $G = \mu_{\text{ACRÍLICO}} \cdot \rho_{\text{ACRÍLICO}} \cdot X_{\text{ACRÍLICO}}$ e reescrever a Equação 19:

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-[\mu_W \cdot \rho_W \cdot X_W + G]} \quad (20)$$

Admite-se que a mesma coluna com água seja aerada. Neste caso, obtêm-se nova equação:

$$I_2 = I_0 \cdot e^{-[\mu_W \cdot \rho_W \cdot X_W + \mu_{\text{ACRÍLICO}} \cdot \rho_{\text{ACRÍLICO}} \cdot X_{\text{ACRÍLICO}} + \mu_{\text{AR}} \cdot \rho_{\text{AR}} \cdot X_{\text{AR}}]}$$

$$I_2 = I_0 \cdot e^{-[\mu_W \cdot \rho_W \cdot X_W + G + \mu_{\text{AR}} \cdot \rho_{\text{AR}} \cdot X_{\text{AR}}]} \quad (21)$$

I_2 : contagem de absorção da radiação gama para escoamento aerado, n° fótons/m².s;

μ_{AR} : coeficiente de atenuação do ar, cm²/g;

ρ_{AR} : densidade aparente do ar, g/cm³;

X_{AR} : espessura de ocupação do ar, cm.

Considerando que a absorção do feixe incidente pelo ar seja desprezível, têm-se:

$$\mu_{AR} \cdot \rho_{AR} \cdot X_{AR} \approx 0 \quad (22)$$

Sabe-se que a coluna de ozonização possui diâmetro de 10 cm, logo:

$$X_W + X_{AR} = 10 \text{ cm}$$

$$X_W = 10 - X_{AR} \quad (23)$$

Substituindo as Equações 22 e 23 na Equação 21, resulta-se:

$$I_2 = I_0 \cdot e^{-[\mu_W \cdot \rho_W \cdot (10 - X_{AR}) + G]} \quad (24)$$

Desenvolvendo a Equação (24):

$$I_2 = I_0 \cdot e^{-[10 \cdot \mu_W \cdot \rho_W - \mu_W \cdot \rho_W \cdot X_{AR} + G]}$$

$$I_2 = I_0 \cdot e^{-[10 \cdot \mu_W \cdot \rho_W + G]} \cdot e^{[\mu_W \cdot \rho_W \cdot X_{AR}]} \quad (25)$$

Incluindo a Equação 19 na Equação 25, têm-se:

$$I_2 = I_1 \cdot e^{[\mu_W \cdot \rho_W \cdot X_{AR}]}$$

$$\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = \mu_W \cdot \rho_W \cdot X_{AR}$$

$$X_{AR} = \frac{1}{\mu_W \cdot \rho_W} \ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) \quad (26)$$

Pode-se definir concentração de bolhas de ar (C_{AR}) como a relação entre o volume de ar (V_{AR}) e o volume da mistura água-ar ($V_{AR} + V_W$), ou seja:

$$C_{AR} = \frac{V_{AR}}{V_{AR} + V_W} \quad (27)$$

Definindo A como a área do feixe incidente, então os volumes de ar e água atingidos pelo feixe de radiação podem ser escritos como:

$$V_{AR} = X_{AR} \cdot A \quad (28)$$

$$V_W = X_W \cdot A \quad (29)$$

Substituindo as Equações 28 e 29 na Equação 27, tem-se:

$$C_{AR} = \frac{X_{AR} \cdot A}{X_{AR} \cdot A + X_W \cdot A}$$

$$C_{AR} = \frac{X_{AR} \cdot A}{(X_{AR} + X_W) A}$$

$$C_{AR} = \frac{X_{AR}}{(X_{AR} + X_W)} \quad (30)$$

Sabendo-se que $X_{AR} + X_W = 10$ cm, pode-se definir a Equação 31 para determinar a concentração de bolhas de ar no escoamento aerado.

$$C_{AR} = \frac{X_{AR}}{10} \quad (31)$$

Após obter os valores de I_1 e I_2 nos ensaios experimentais, determina-se o valor de X_{AR} usando a Equação 26 e, conseqüentemente, a concentração de ar em relação ao meio líquido pela Equação 31.

Vale ressaltar que o termo “concentração de bolhas de ozônio (C_{O_3} ,%)” expressa uma relação volumétrica entre o volume do gás ozônio e o volume da mistura ozônio-água e é diferente do termo “concentração de ozônio (C , mg/L)”.

4.2.2. Ensaios de velocimetria a laser (VLPI)

O método de Velocimetria a Laser por Processamento de Imagens (VLPI) ou método PIV (*Particle Image Velocimetry*) foi utilizado na obtenção das imagens para determinação dos campos de velocidades instantâneos e médios e dos diâmetros equivalentes das bolhas ascensionais de ozônio em um campo bi-dimensional de seu escoamento. A vantagem principal da utilização deste método foi de se tratar de uma técnica não-intrusiva, não atrapalhando o escoamento normal das bolhas ascensionais de ozônio.

O princípio da técnica VLPI consiste de registrar as partículas em suspensão que passam por um campo bi-dimensional iluminado por um plano de luz laser. No caso desta pesquisa de doutorado, estas partículas em suspensão foram as bolhas de ozônio em movimento ascensional na coluna de ozonização que passavam pelo campo bi-dimensional iluminado pelo plano de luz laser e eram registradas por uma câmera fotográfica digital acoplada a um computador, no qual as imagens foram armazenadas para posterior determinação dos campos de velocidades instantâneas e médios e dos diâmetros equivalentes. A Figura 4.16 representa em esquema dos ensaios da técnica de velocimetria a laser.

Figura 4. 16 – Esquema geral para aquisição das imagens das bolhas de ozônio durante os ensaios de velocimetria a laser.

O sistema laser para aquisição e tratamento das imagens era composto pelos equipamentos descritos a seguir com base em seus manuais técnicos e por Lima (2003).

i) Fonte de luz laser

A finalidade da luz laser para determinação dos campos de velocidades instantâneos era de iluminar a seção bi-dimensional de interesse, possibilitando ótima visualização das bolhas ascensionais.

Nesta pesquisa foi utilizado laser de vapor de cobre de alta taxa de repetição de pulsos de iluminação, da marca OXFORD LASERS® (Figura 4.17). Trata-se de um equipamento de grande valor financeiro e científico e é utilizado, constantemente, em pesquisas realizadas no Laboratório de Hidráulica Ambiental do CRHEA/USP. Este laser oferece pulsos de iluminação de alta potência que gera uma folha de luz de alta densidade. As potências médias na saída do feixe são entre 10 e 20 W, com uma taxa de repetição de pulsos de 10 kHz e duração do pulso entre 20 e 60 ns.

Os feixes de luz laser eram emitidos em dois comprimentos de onda: verde (510,6 nm) e amarelo (578,2 nm). Para a emissão de luz laser em potência de 24 W (pouco acima da potência média nominal), 1/3 desta emissão de luz laser ocorria no comprimento de onda de cor amarela e 2/3 no comprimento de onda de cor verde.

Figura 4. 17 – Equipamento laser a vapor de cobre.

ii) Bloqueador/atenuador e conversor de feixe

O equipamento laser de alta potência possui um bloqueador/atenuador para impedir a passagem total ou apenas parcial do feixe de luz laser produzido. Ou melhor, quando o bloqueador estava em funcionamento, não havia transmissão da luz laser e quando o atenuador estava ativado, a potência de saída do laser era diminuída em 90%.

O conversor de feixe tinha a finalidade de introduzir o feixe de luz laser na fibra óptica que conduzia a luz ao longo de grandes distâncias. Havia a necessidade de alinhamento do feixe de luz antes de sua introdução na fibra óptica, para que houvesse a máxima potência disponível. Caso contrário, um desvio do ponto focal poderia implicar em "queima" da ponta da fibra, ou seja, escurecimento e impedimento da passagem normal da luz.

O posicionamento correto do bloqueador-atenuador e do conversor de feixe de luz laser encontra-se na Figura 4.17.

iii) Fibra óptica

A finalidade da fibra óptica era transportar o feixe de luz laser a grandes distâncias. O diâmetro interno da fibra óptica utilizada nesta pesquisa era de 1 mm. Devido ao problema de conversão da luz, o uso da fibra óptica implica em perda inevitável de potência de iluminação – fibra óptica de 15 m há perda de 30% da potência de iluminação –, porém a utilização da fibra óptica foi aprovada devido à flexibilidade de deslocamento do feixe de luz laser em todas as bancadas experimentais situadas no Laboratório de Hidráulica Ambiental do CRHEA/USP.

iv) Gerador do plano de luz (Fibresheet)

Trata-se de um conjunto de lentes convergentes e divergentes que recebia o feixe de luz laser transportado pela fibra óptica e tinha a finalidade de gerar um plano de luz de espessura aproximadamente igual a 4 mm e com um ângulo de abertura de 28° conforme pode ser visualizado na Figura 4.18.

Figura 4. 18 – Plano de luz laser formado pelo gerador fibresheet.

v) Câmera fotográfica

A câmera CCD (*Charge Coupled Device*) utilizada era da marca KODAK MEGAPLUS e tinha por finalidade captar as imagens na área selecionada do escoamento iluminada pelo plano de luz laser e as armazenar no micro-computador. O ângulo formado entre o plano de luz laser e o eixo longitudinal da objetiva da câmera deve ser o mais próximo possível de 90° , a fim de que os campos de velocidades, obtidos através de imagens sucessivas, tenham uma representação real.

As câmeras utilizadas para obtenção de imagens sucessivas devem permitir a visualização de deslocamentos sucessivos de bolhas através de um grande número de exposições por segundo para que sejam determinados adequadamente os campos de velocidades e, além disso, devem ser posicionadas ortogonalmente ao plano de luz. A câmera utilizada tinha resolução de 1024×1024 pixels e foi configurada para obter 15 imagens (*frames*) por segundo, porém, segundo o fabricante, a capacidade máxima era de 30 imagens por segundo.

vi) Programa *Visiflow*

As imagens obtidas através da câmera CCD foram processadas pelo programa *Visiflow*, com o objetivo de determinar os campos de velocidades instantâneos e médios das bolhas ascensionais de ozônio. Este *software* possibilita a escolha do algoritmo de

análise das imagens – autocorrelação, correlação cruzada e rastreamento de partículas –, interpolar campos de velocidades incompletos, abrir as opções da câmera CCD, converter centímetros em pixels, mudar o tom de preto da imagem, visualizar a animação dos campos de velocidade, determinar o campo de velocidade médio, linhas de corrente, vórtices, entre muitos outros recursos.

4.2.2.1 Procedimento da técnica de velocimetria a laser

Nesta pesquisa de doutorado foi possível determinar os campos de velocidades instantâneos e médios ao longo da altura da coluna de ozonização dividida em 18 seções quadradas que representavam planos bi-dimensionais para captura das imagens (Figura 4.19). Em cada uma destas seções, o plano de luz laser foi alinhado ao eixo central da coluna de ozonização.

Figura 4. 19 – Perfil da coluna de ozonização definido nos ensaio de velocimetria a laser (cotas em metro).

O procedimento para determinação dos campos de velocidades instantâneos e médios das bolhas ascensionais de ozônio está enumerado a seguir:

1. Ligar o aparelho laser e esperar aproximadamente 2 horas para ele atingir a sua potência máxima;
2. Enquanto isso, encher o frasco lavador de gás com a solução de iodeto de potássio a 2% e focar a câmera CCD na seção de interesse – primeiro a Seção 1 a 12 cm da base da coluna de ozonização, visualizando a imagem focada no monitor do microcomputador. A troca da solução de iodeto de potássio fazia-se necessária apenas quando ela apresentava-se saturada, ou seja, mudança da coloração laranja escuro para transparente;
3. Transcorridas as duas 2 horas, o equipamento laser emite luz laser na potência teoricamente máxima e igual a 20 W, mas na prática alcançou-se aproximadamente 11 W;
4. Fixar o plano de luz laser (Fibresheet) na posição do eixo central da coluna de ozonização (mesma seção que a câmera CCD foi focada);
5. Depois de fixado o plano de luz laser, proceder a calibração da imagem focada, cujo princípio é transformar centímetros em número de pixels dentro da imagem focada. Para isso, mergulhar a régua graduada (10 cm x 10 cm) na posição exata dentro da coluna, ou seja, na seção de interesse e no plano central da coluna;
6. Em seguida, captar uma única imagem da régua graduada dentro da coluna e armazená-la no microcomputador. A Figura 4.20a mostra uma imagem captada para calibração, e a Figura 4.20b ilustra uma imagem da régua inserida na coluna de ozonização e iluminada pela luz laser.

Figura 4. 20 – Imagens da régua de calibração: (a) imagem captada e utilizada para calibração da posição de interesse (tempo de exposição = 32,436 milissegundos e nível de preto = 500); (b) régua inserida na coluna de ozonização e iluminada pelo feixe de luz laser.

7. Depois de armazenada no microcomputador, esta imagem servia como referência para transformar centímetros em número de pixels gerando um número denominado fator de conversão de unidades;
8. Terminada a calibração, retirar a régua graduada e fechar a parte superior da coluna. A partir de então, em hipótese alguma, deslocar a câmera CCD e o gerador do plano de luz (Fibresheet). Caso isto ocorresse, o processo de calibração era considerado inválido e descartado;
9. Encher a coluna de ozonização com água de abastecimento até a cota de 1,92 m. Enfim, o aparato experimental estava pronto para começar a captar as imagens;
10. Ligar o gerador de ozônio e fixar a primeira vazão (68 L_g/h), relativa à cota de 1,92 m, no rotâmetro acoplado junto ao gerador de ozônio;
11. Depois, começar a captar as imagens (frames) das bolhas ascensionais de ozônio com a câmera CCD. Para cada uma das seis vazões de ozônio, registrar 198 imagens (*frames*), pois se sabia que o maior o número de imagens aproxima o campo de velocidade com a realidade do escoamento das bolhas de ozônio;
12. Terminada a captura das imagens para a primeira vazão, mudar a vazão de ozônio repetindo novamente o registro de 198 imagens. Isso até a sexta vazão;
13. Em seguida, reduzir a cota de água até o nível de 1,52 m e iniciar a captura das imagens de suas respectivas vazões. Realizar o mesmo para cota de 1,02 m;

14. Captada as imagens de todas as vazões de ozônio para os três níveis de água, bloquear o fornecimento da folha de luz laser, desligar o gerador de ozônio e esvaziar a coluna de ozonização. A captação de imagens para a seguinte seção de interesse, Seção 2 em diante, deve seguir todos os passos descritos acima;
15. Armazenadas no micro, as imagens foram estudadas usando-se o *software VISIFLOW*;
16. Primeiro, otimizar a aparência das imagens fixando o tempo de exposição em 0,1272 milissegundos e nível de preto igual a zero;
17. Segundo, escolher o método de análise marcando: autocorrelação com regiões quadradas de 64 x 64 pixels e 75% de sobreposição da área. Dentro da opção parâmetros de escoamento, fixar o pulso de separação em 33333,33 micro-segundos. O número de *microns* por *pixel* era diferente para cada seção e foi determinado durante a calibração; e
18. Depois de fixados todos estes parâmetros, calcular os campos de velocidades instantâneos escolhendo-se a opção “Análise do Escoamento” (*flow analyses*). Assim, foram obtidos 198 campos de velocidades instantâneos para cada conjunto NA/Seção/Vazão e através destes, determinado um único campo de velocidade médio.

4.2.2.2. *Processamento das imagens*

As imagens gravadas poderiam ter sido analisadas de duas formas: análise de correlação e análise por rastreamento de partículas. O rastreamento de partículas acompanha o movimento de partículas isoladas registrando posições e intervalos de tempo. Quando se trata de escoamento turbulento, o que foi estudado nesta pesquisa, pode haver a "sobreposição" de partículas acarretando dificuldades para identificar qual partícula registrada seguiu qual caminho. Nessas situações, faz-se necessária uma análise de todo o campo buscando-se a situação mais provável para o escoamento. Como se trata de um processo estatístico, no qual posições são correlacionadas em tempos sucessivos, este método recebeu o nome de Análise de Correlação. A análise de Correlação utiliza a teoria de Fourier.

Na análise de correlação, uma imagem bi-dimensional é captada pela câmera CCD, onde partículas (bolhas) estão presentes. Após um intervalo de tempo muito pequeno, capta-se outra imagem com as mesmas dimensões da primeira imagem. Observa-se novamente, na segunda imagem, a presença das mesmas partículas contidas na primeira imagem. A única diferença é que, comparando as mesmas partículas nas duas imagens, houve pequeno deslocamento das partículas. Vale lembrar que, nesta pesquisa, foram retiradas 198 fotografias.

Visto que a dimensão da imagem, em número de pixels, é muito grande, o programa computacional *Visiflow* possibilita dividir uma imagem em muitas áreas menores, com poucos pixels (16 x 16 pixels, 32 x 32 pixels, 64 x 64 pixels, 128 x 128 pixels, etc). Esta divisão da imagem em muitas áreas menores facilita a análise de correlação, tornando-a mais precisa.

A velocidade é calculada para cada área menor (poucos pixels) usando a velocidade média das partículas (bolhas) que foram analisadas nessa pequena área, fornecendo um único vetor com módulo e direção definidos. O campo de velocidade instantâneo, para a região de interesse, é determinado pela união de todos os vetores calculados em cada área menor pré-definida.

A correlação de imagens é dividida em autocorrelação e correlação cruzada. Na autocorrelação ocorre a sobreposição da imagem sobre si mesma, necessitando de uma única imagem (*frame*) e são fornecidos o módulo e a direção de cada vetor. Já na correlação cruzada, ocorre a sobreposição de uma imagem sobre outra imagem necessitando de número par de imagens e, neste caso, fornece-se o módulo, a direção e o sentido de cada vetor. Nesta tese, foi utilizada a autocorrelação e fez-se necessário definir o sentido de cada vetor no programa *Visiflow*, neste caso sempre ascensional (vertical).

4.2.3. Determinação do diâmetro das bolhas de ozônio

Os diâmetros equivalentes das bolhas ascensionais de ozônio foram determinados utilizando-se o *software* gratuito *Image-Tool 3.0*, desenvolvido pela

University of Texas Health Science Center at San Antonio, o qual processou as imagens das bolhas de ozônio captadas durante os ensaios de velocimetria a laser.

Este programa foi utilizado no Departamento de Hidráulica e Saneamento, inicialmente por Moruzzi (2005), para determinação do tamanho de micro-bolhas e flocos em sistema de flotação por ar dissolvido e se constituiu de uma excelente ferramenta para caracterização de micropartículas, segundo o autor.

Os procedimentos para determinação dos diâmetros das bolhas ascensionais de ozônio constituem-se basicamente de três etapas: i) calibração do sistema; ii) tratamento das imagens e determinação dos diâmetros equivalentes; e iii) estudo estatístico dos resultados.

A primeira etapa, denominada Calibração, consiste em informar ao sistema qual é o tamanho correspondente a uma conhecida distância entre dois pontos. Para isso, foram utilizadas as imagens de calibração adquiridas durante o ensaio de velocimetria a laser, pois sabe-se que o comprimento da régua era de 10 cm. Na etapa de Tratamento, as bolhas de ozônio são identificadas em determinada imagem relativa a um conjunto NA/Seção/Vazão de Ozônio e, em seguida, os diâmetros são calculados. Finalmente, os resultados são gravados no formato *txt* para posterior análise estatística.

Este diâmetro calculado é conhecido como *Diâmetro de Feret*, que é definido como o diâmetro de um círculo com a mesma área do objeto em estudo, as bolhas de ozônio.

O procedimento para a determinação dos diâmetros das bolhas de ozônio está descrito a seguir:

1. Abrir a figura para a calibração relativa à determinada seção e nível de água em estudo: *File + Open Image* ou tecla F2;
2. Escolher a opção *Calibrate Spatial Measurement* no menu *Settings*: desenhar a linha de comprimento conhecido e informar seu tamanho e unidade correspondente. Em seguida, esta calibração deve ser gravada, clicando em *Settings* e escolher a opção *Save Spatial Calibration*;
3. Iniciar fase de “binarização” da imagem analisada: *Processing + Threshold + Manual* ou “Ctrl+7”. O histograma de frequência de intensidade é então apresentado. Para imagens em 8 bits a intensidade para cada pixel é dada por 2^8

níveis de cinza que vai de 0 a 255 correspondendo as 256 intensidades do preto ao branco, respectivamente. O limiar de binarização deve ser delimitado manualmente para cada imagem a ser tratada e constitui etapa fundamental no tratamento das imagens (MORUZZI, 2005);

4. Iniciar a análise dos objetos: *Analysis + Object Analysis + Find Object*. Escolher a opção *None (Image is already thresholded)*. Assim, os objetos são identificados e enumerados na imagem binarizada; e
5. Depois, no menu *Analysis*, clicar em *Object Analysis + Analysis*. Automaticamente, os resultados aparecem na planilha *Results*, de onde podem ser gravados ou copiados para um programa de análise estatística. Devem ser computados apenas os objetos com brilho mais intenso, ou seja, que pertençam ao plano iluminado pela luz laser.

Devido ao grande número de imagens, foram apenas estudadas as seções: 1, 5 e 9 para $NA = 1,02$ m; 1, 8 e 14 para $NA = 1,52$ m; e 1, 9 e 18 para $NA = 1,92$ m.

4.2.4. Ensaios de desinfecção

Depois de finalizados os ensaios de velocimetria a laser e de radiação gama no Laboratório de Hidráulica Ambiental do CRHEA, a coluna de ozonização e o gerador de ozônio foram transferidos para a Estação de Tratamento de Esgotos do Campus da USP de São Carlos, e uma nova instalação experimental foi montada para realização dos ensaios de desinfecção que se estenderam até o final desta pesquisa de doutorado.

Os ensaios de desinfecção complementares aos de caracterização hidrodinâmica feitos no CRHEA (Tabela 4.2) foram realizados com efluente do reator UASB – denominado nesta pesquisa de efluente anaeróbio (EA) –, visando à inativação de *E. Coli* (bacteriológico), à remoção de matéria orgânica em termos de DQO, determinação de sólidos totais e suspensos e à determinação do balanço de massa do ozônio para o estudo de sua transferência e consumo. Também foram medidos pH, temperatura e alcalinidade total.

A escolha pela quantificação de *E. Coli*, especificamente nesta etapa da pesquisa, deve-se a sua rápida e fácil determinação, que foi feita pelo método de membrana filtrante com meio Chromocult®. A determinação de DQO e de sólidos suspensos, bem como medida de temperatura e alcalinidade seguiram recomendações da APHA (1998). A concentração de ozônio residual foi medida utilizando-se método DPD MERCK® e a fração *off-gas* pelo método iodométrico (APHA, 1998).

Os ensaios de desinfecção foram realizados durante o dia, entre 7 e 10 horas da manhã, para que parte dos exames microbiológicos e análises físico-químicas pudessem ser realizados no mesmo dia. A seguir, está enumerada a sequência da execução dos ensaios de desinfecção em batelada:

1. Bombear o efluente do reator UASB para a coluna de ozonização, deixando aberto o registro de descarga de fundo por 10 minutos para que os sólidos depositados na tubulação fossem descartados;
2. Fechar a descarga de fundo da coluna de ozonização, e enchê-la com o efluente anaeróbio até o nível desejado;
3. Coletar a amostra do efluente do reator UASB na própria coluna de ozonização no ponto de amostragem intermediário;
4. Verificar se o frasco lavador de gás está conectado à coluna de ozonização, através de uma mangueira de silicone, e se o registro do topo da coluna está fechado. Detalhes da coluna podem ser vistos na Figura 4.2;
5. Abrir o registro que libera o ar para a coluna de ozonização e ligar o compressor de ar que alimenta o gerador de ozônio imediatamente;
6. Verificar se o gás está borbulhando no frasco lavador de gás;
7. Ajustar a vazão de gás de trabalho e apertar a tecla OZÔNIO no gerador de ozônio e cronometrar o ensaio;
8. Passado o tempo de contato adotado, desligar o gerador de ozônio e aguardar no mínimo 30 s para que se possa desligar o compressor de ar, recomendação do fabricante;
9. Após desligar os aparelhos, fechar o registro que libera o ar para coluna de ozonização e abrir o registro do topo da coluna para que o ar acima do nível de

esgoto seja liberado. Após essas operações, as amostras podem ser coletadas e o frasco lavador de gás desconectado da mangueira de silicone;

10. Esvaziar a coluna de ozonização, abrindo o registro de descarga de fundo;
11. Executar os ensaios de medição do *off-gas* e ozônio residual, e fazer a leitura de pH das amostras;
12. Encher a coluna de ozonização com água, abrir o registro de ar e ligar o compressor por cerca de 5 minutos; e
13. Em seguida, desligar o compressor e esvaziar a coluna de ozonização, que está pronta para iniciar o próximo ensaio.

Algumas observações devem ser feitas quanto a estes ensaios:

- Foi verificada a formação de espuma na parte superior da coluna de ozonização, a qual obstruía a mangueira de silicone, conectada ao frasco lavador de gás, prejudicando a execução do ensaio. Para resolver este problema, a coluna de ozonização auxiliar em PVC foi utilizada como reservatório intermediário do *off-gas* entre a coluna de ozonização principal e o frasco lavador de gás. Assim, a espuma era armazenada na coluna auxiliar e o gás passava para o frasco lavador de gás;
- Eram coletados 500 mL para cada tipo de amostra;
- Nos ensaios realizados com nível de esgoto de 1,02 m, as amostras dos efluentes anaeróbico e ozonizado eram coletadas no primeiro ponto de amostragem a 50 cm da base da coluna de ozonização;
- Para o nível de 1,52 m, as amostras foram coletadas em dois pontos, a 50 cm e 1 m da base da coluna de ozonização. Porém, na caracterização dos ensaios, foram utilizadas as médias entre os resultados de cada par de amostras; e
- Para os ensaios com nível de esgoto de 1,92 m, as amostras foram coletadas no ponto de amostragem a 1 m de altura da base da coluna de ozonização. Não foram coletadas amostras nos demais pontos, devido aos resultados serem bastante semelhantes.

4.3. Experimento II: Ensaios de desinfecção para sistema em batelada

Nesta etapa da pesquisa de doutorado, ensaios de desinfecção com ozônio foram realizados em batelada, na instalação experimental montada na ETE/USP/Campus São Carlos, com a finalidade de estudar a influência de parâmetros de projeto – dosagem de ozônio aplicado (D , mg/L), tempo de contato (t , min) e vazão de ozônio (Q , L_g/h) – na inativação de microrganismos indicadores, na remoção de DQO e na transferência e consumo de ozônio.

Para isto, duas séries de ensaios foram executadas com tempos de contato de 5, 10, 15 e 20 minutos e dosagens aplicadas de ozônio de 10 (Série A) e 20 mg/L (Série B). Com relação à vazão de ozônio, dois diferentes valores foram utilizados para cada par dosagem e tempo de contato, metodologia usada no Experimento I. A região investigada nesta etapa da pesquisa está representada na Figura 4.21, e as variáveis experimentais se encontram na Tabela 4.3.

Figura 4. 21 – Região de estudo e pontos experimentais do Experimento II.

Tabela 4. 3 – Variáveis dos ensaios em batelada do Experimento II.

Ensaio	D ⁽¹⁾ (mg/L)	t ⁽²⁾ (min)	P ⁽³⁾ (g O ₃ /h)	Q ⁽⁴⁾ (L _g /h)	Curva de calibração
A1	10	5	1,8	238	80%
A2	10	5	1,8	105	100%
A3	10	10	0,9	195	60%
A4	10	10	0,9	68	80%
A5	10	15	0,6	94	60%
A6	10	15	0,6	32	80%
A7	10	20	0,45	56	60%
A8	10	20	0,45	283	40%
B1	20	10	1,8	238	80%
B2	20	10	1,8	105	100%
B3	20	15	1,2	114	80%
B4	20	15	1,2	47	100%
B5	20	20	0,9	68	80%
B6	20	20	0,9	195	60%

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado; (2) tempo de contato; (3) produção de ozônio; (4) vazão de ozônio.

Algumas observações devem ser feitas relativas à escolha e realização dos ensaios caracterizados na Tabela 4.3:

- O nível de esgoto (NE) e o volume de efluente anaeróbio ozonizado (V) adotados foram, respectivamente, iguais a 1,92 m e 15 litros;
- A escolha dos tempos de contato e das dosagens de ozônio aplicado foram de acordo com a experiência dos ensaios realizados no Experimento I e com os valores encontrados na literatura (Costa, 2003; Gadotti, 2003 e Sartori 2004);
- A opção por realizar os ensaios deste experimento com duas vazões de ozônio, para cada par de dosagem de ozônio aplicado e tempo de contato, semelhante ao que se fez no Experimento I, deve-se à possibilidade de se comparar os resultados de desinfecção e remoção de DQO com características hidrodinâmicas associadas ao ensaio – diâmetro, concentração e velocidade das bolhas de ozônio –, uma vez que estas características dependem da vazão de ozônio utilizada;
- Durante os ensaios A7, A8, B5 e B6 – realizados com tempo de contato de 20 minutos –, as amostras foram coletadas em intervalos de 5 minutos no ponto de amostragem central a 1 m de altura acima da base da coluna de ozonização,

totalizando, assim, cinco amostras: para t igual a zero (efluente anaeróbio, EA), para t igual a 5 (t5), 10 (t10), 15 (t15) e 20 minutos (t20). Nos demais ensaios, as amostras foram coletadas antes - efluente anaeróbio (EA) – e depois dos ensaios, efluente ozonizado (EO);

- Para as amostras coletadas antes e depois dos ensaios – efluente anaeróbio e ozonizado – foram recolhidos 500 mL; enquanto para as amostras coletadas em tempos intermediários (t5, t10 e t15) foram coletados 250 mL, pois não foram feitas as análises de caracterização dos sólidos; e
- Não foi possível realizar ensaios para tempo de contato de 5 minutos e dosagem de ozônio aplicado de 20 mg/L, devido à produção de ozônio necessária para isto ser maior que a máxima permitida pelo gerador de ozônio.

O procedimento para realização destes ensaios foi o mesmo descrito no item 4.2.4 relativo ao Experimento I. As variáveis determinadas foram: pH, temperatura (T), alcalinidade total (AT), turbidez, sólidos totais e suspensos, concentração de ozônio residual ($[O_3]_R$) e do *off-gas* ($[O_3]_{OFF-GAS}$), demanda química de oxigênio (DQO), *E. coli*, Colifagos e *Clostridium perfringens*. A descrição desses métodos está discutida no item 4.5.

4.4. Experimento III: Ensaios de desinfecção para sistema contínuo

Como já mencionado anteriormente, a coluna de ozonização foi projetada para funcionar tanto em batelada, quanto em regime de escoamento contínuo, que se divide em corrente – fluxos de esgoto e das bolhas de ozônio no mesmo sentido ascensional – e contracorrente – fluxo de esgoto e das bolhas de ozônio em sentidos opostos, sendo o do segundo ascensional. Os ensaios do Experimento III, listados na Tabela 4.4, foram executados em regime contínuo com o objetivo de estudar suas características de transferência e consumo de ozônio, bem como o processo de inativação de microrganismos indicadores.

Tabela 4. 4 – Variáveis dos ensaios do Experimento III com o sistema operado em fluxo contínuo.

Ensaio	Fluxo ⁽¹⁾	P ⁽²⁾ (g O ₃ /h)	D ⁽³⁾ (mg/L)	t ⁽⁴⁾ (min)	Q _E ⁽⁵⁾ (L/h)	Q ⁽⁶⁾ (L _g /h)	Curva de calibração
III.A	c	0,9	10/20	10/20	45	68	80%
III.B	cc	0,9	10	10	90	68	80%
III.C	c	0,9	10/20	10/20	45	68	80%
III.D	cc	0,9	10	10	90	68	80%

Notas: (1) c: corrente e cc: contracorrente; (2) produção de ozônio; (3) dose de ozônio aplicado; (4) tempo de contato; (5) vazão de esgoto; (6) vazão aplicada de ozônio.

Observações:

- Nos ensaios III.A e III.C, cujas vazões de esgoto foram iguais a 45 L/h, as amostras foram coletadas para o tempo de contato de 10 minutos, no ponto de amostragem a 1 metro da base da coluna de ozonização e para o tempo de contato de 20 minutos, à saída da coluna de ozonização. Nestes ensaios, cuja vazão de esgoto é a metade da vazão utilizada nos ensaios III.B e III. D, o tempo de detenção hidráulica é teoricamente igual ao dobro do tempo dos ensaios III.B e III.D. Assim, o líquido estaria a 1 metro da base da coluna de ozonização em 10 minutos de ensaio, e a dosagem de ozônio aplicado equivalente a este tempo seria de 10 mg/L. Continuando o ensaio até o tempo de 20 minutos, a dose de ozônio aplicado seria de 20 mg/L;
- Ainda a respeito dos ensaios III.A e III.C, as duas amostras do *off-gas* em cada ensaio foram coletadas nos tempos de 10 e 20 minutos, utilizando dois frascos lavadores de gás. Quando o tempo atingia 10 minutos, a mangueira que leva o *off-gas* ao primeiro frasco era deslocada para o segundo frasco. A massa de ozônio no *off-gas* para o tempo de 10 minutos correspondia à massa calculada no primeiro frasco lavador, e a massa para o tempo de 20 minutos correspondia à soma da massa do primeiro com a do segundo;
- O nível (NE) e o volume de efluente anaeróbico ozonizado (V) adotados foram, respectivamente, iguais a 1,92 m e 15 litros;
- O volume das amostras coletadas foi de 500 mL; e

- As características destes ensaios – dose de ozônio aplicado, tempo de contato e vazão de ozônio – foram iguais às dos ensaios A4 e B5 para comparação entre os seus resultados.

Na Figura 4.22 está representando um esquema geral que ilustra a operação da instalação experimental quanto ao regime de escoamento adotado.

Figura 4. 22 – Esquema geral das instalações hidráulicas na ETE São Carlos/USP.

Nos ensaios de escoamento contínuo, a bomba centrífuga enche o reservatório com esgoto e, em seguida, este era recalcado para a coluna de ozonização pela bomba dosadora. Quando o regime de escoamento em estudo era contínuo corrente (sentido do fluxo de líquido é ascensional), os registros R1, R3, R4 e R5 permaneciam abertos, enquanto o R2 devia estar fechado. Durante esse tipo de ensaio, as mangueiras plásticas M3 e M4 deviam estar conectadas, enquanto as mangueiras M1 e M2 não.

Para o regime de escoamento contínuo contracorrente (sentido do fluxo de líquido é descendente), os registros R1, R3 e R4 permaneciam abertos e o R2 fechado. Nesta configuração, perda de carga devida ao registro R5 foi aplicada para controle do nível de esgoto na coluna de ozonização. As mangueiras M1 e M2 deviam estar conectadas, enquanto as M3 e M4 não.

Os ensaios em sistema de fluxo contínuo seguiram uma ordem de execução diferente dos ensaios em batelada e está enumerada a seguir.

1. Definir o tipo de ensaio entre corrente e contracorrente, ajustar a abertura dos registros e as posições das mangueiras;
2. Encher o reservatório com o efluente do reator UASB ligando-se a bomba centrífuga. Quando o reservatório estiver cheio, desligar esta bomba voltando a ligá-la novamente quando o nível de esgoto baixar significativamente;
3. Ligar a bomba dosadora e ajustar a vazão de esgoto adotada do ensaio e esperar tempo suficiente e igual a três vezes o tempo de contato ou tempo de detenção hidráulica para que o sistema entre em regime dinâmico aparente;
4. Transcorrido esse tempo, coletar a amostra do efluente do UASB utilizando a tomada central de amostras a 1 m de altura da base da coluna de ozonização;
5. Verificar se o frasco lavador de gás está conectado à coluna de ozonização, e se o registro R2 do topo da coluna está fechado;
6. Abrir o registro de ar e ligar o compressor de ar;
7. Ajustar vazão de ozônio e ligar o gerador de ozônio;
8. Decorrido o tempo do ensaio, desligar o gerador de ozônio e aguardar no mínimo 30 segundos para que se possa desligar o compressor de ar;
9. Desligar a bomba dosadora, fechar o registro de ar e abrir o registro do topo da coluna para que o ar acima do nível de esgoto seja liberado. Após essas operações, as amostras do efluente ozonizado podem ser coletadas e o frasco lavador de gás desconectado da mangueira de silicone;
10. Esvaziar a coluna de ozonização abrindo o registro de descarga de fundo;
11. Executar os ensaios de medição do *off-gas* e ozônio residual e fazer a leitura de pH das amostras;

12. Encher a coluna de ozonização com água, abrir o registro de ar e ligar o compressor por cerca de 5 minutos para limpá-la; e
13. Depois, esvaziar a coluna de ozonização para que sejam realizados os próximos ensaios.

Ainda durante o Experimento III, ensaios com corante azul de metileno foram realizados a fim de verificar, visualmente, a sua dispersão variando-se características hidrodinâmicas dos ensaios. Para isso, dez ensaios foram realizados com água e ar (botão de ozônio desligado), tanto em batelada como em regime contínuo corrente e contracorrente, adotando duas vazões de ozônio, 1 e 4 L_g/min e duas vazões de água, 45 L/h e 90 L/h. A Tabela 4.5 apresenta um resumo com as características destes ensaios.

Tabela 4. 5 – Ensaios hidrodinâmicos com azul de metileno.

Ensaio	Regime	Vazão de Ozônio (L _g /min)	Vazão de Água (L/h)
B.1	Batelada	1	-
B.4	Batelada	4	-
C.1.45	Corrente	1	45
C.4.45	Corrente	4	45
C.1.90	Corrente	1	90
C.4.90	Corrente	4	90
CC.1.45	Contracorrente	1	45
CC.4.45	Contracorrente	4	45
CC.1.90	Contracorrente	1	90
CC.4.90	Contracorrente	4	90

Nestes ensaios, foram observados os tempos em que o corante levou para preencher a coluna e o tempo em que ele se homogeneizou, ou seja, cor azul uniforme em toda a coluna. E, após ligado o gerador de ozônio, o tempo para que o azul de metileno fosse oxidado pelo ozônio.

Foram dissolvidos 10 mg de azul de metileno em 1 litro de água de abastecimento, e estas soluções foram injetadas na coluna de ozonização utilizando-se uma seringa nos seguintes pontos: central (1 m acima da base da coluna) para os ensaios em batelada; na entrada/saída inferior (após o registro R5, Figuras 4.1 e 4.22) para os

ensaios de fluxo corrente; e na entrada/saída superior (após o registro R4, Figuras 4.1 e 4.22) para os ensaios de fluxo contracorrente.

4.5. Métodos analíticos e procedimentos para exames microbiológicos

Neste item estão apresentados os métodos analíticos e os procedimentos dos exames bacteriológicos utilizados nesta pesquisa. Algumas adaptações foram realizadas de acordo com observações e experiências de laboratório adquiridas nesta pesquisa e também descritas por outras, como Sartori (2004), Ferreira (2005) e Souza (2006).

4.5.1. Calibração do gerador de ozônio

O método utilizado para determinação da produção do gerador de ozônio ($\text{g O}_3/\text{h}$) foi o iodométrico, descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). O princípio deste método é que o ozônio tem a capacidade de liberar o iodo em solução de iodeto de potássio (KI) a 2%¹³. Depois de ozonizada, a solução de iodeto de potássio a 2% é acidificada e, em seguida, titulada com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,025 N utilizando solução de amido como indicador.

O procedimento geral para realização deste ensaio está apresentado a seguir, bem como as fórmulas para determinação da produção de ozônio.

4.5.1.1. Procedimento geral

1. Adicionar à coluna de ozonização e ao frasco lavador de gás volumes de KI. Estes valores adotados devem ser utilizados durante todo o ensaio;

¹³ KI (2%) Colocar 20 gramas de iodeto de potássio para cada 1 litro de água destilada. Conservar a solução em recipiente escuro e na geladeira, utilizando-o apenas 48 horas após seu preparo.

2. Ajustar a primeira vazão de ozônio no rotâmetro, e ozonizar durante tempo de contato de 3 a 15 minutos (t), anotar o tempo adotado;
3. Depois de finalizado o tempo de contato, coletar volume de amostra (V_{am}) da coluna de ozonização e do frasco lavador de gás fixando-as com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1N, na proporção de 2 mL de H_2SO_4 para cada 100 mL de amostra;
4. Em seguida, titular cada amostra com tiosulfato de sódio até que se adquira coloração amarela-palha, erlenmeyer central na Figura 4.23;

Figura 4. 23 – Titulação de iodeto de potássio ozonizado: (a) amostra acidificada; (b) amostra com coloração amarelo-palha; (c) amostra final.

5. Adicionar 2 mL de solução indicadora de amido para cada 200 mL de amostra, o que torna a amostra azulada;
6. Continuar a titulação com tiosulfato de sódio até que a cor azul desapareça totalmente, anotar o volume total de tiosulfato de sódio gasto (V_{tio}). Assim, determinam-se as produções de ozônio na coluna de ozonização e no *off-gas* segundo a Equação 32; e
7. Repetir este procedimento para as demais vazões de ozônio.

$$P = \frac{N_{tio} \times (V_{tio} - V_b) \times V_{KI} \times 1.440}{V_{am} \times t} \quad (32)$$

P: produção de ozônio, g O_3 /h;

N: normalidade do tiossulfato;

V_{tio} : volume gasto de tiossulfato de sódio na titulação da amostra, mL;

V_b : volume gasto de tiossulfato de sódio na titulação do branco, mL;

V_{KI} : volume da solução de iodeto de potássio a 2% adicionado na coluna de ozonização ou no frasco lavador de gás, L;

V_{am} : volume da amostra, mL;

t: tempo de ozonização, minutos; e

1.440: fator de conversão.

A produção total de ozônio, associada à determinada vazão de ozônio, é dada pela soma das parcelas individuais da coluna de ozonização e do *off-gas*, Equação 33.

$$P_{\text{TOTAL}} (\text{g O}_3/\text{h}) = P_{\text{COLUNA}} + P_{\text{OFF-GAS}} \quad (33)$$

Essa produção de ozônio pode ser relacionada à dosagem de ozônio aplicado, em mg/L, na coluna de ozonização pela Equação 34. Vale salientar que esta dosagem é um valor médio da concentração de ozônio durante determinado tempo de contato. Assim, ensaios com mesma produção de ozônio (vazão de ozônio), mesmo volume de efluente e tempos de contato diferentes têm dosagens de ozônio aplicado diferentes.

$$D = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60} \quad (34)$$

D: dosagem de ozônio aplicado ou apenas dosagem ou dose, mg/L;

P: produção de ozônio relativa à determinada vazão de ozônio, g O₃/h;

t: tempo de contato, min;

V: volume ozonizado, L.

Depois de calculados os valores da produção de ozônio em função da vazão de ozônio adotada, curvas correlação foram determinadas para estas duas variáveis. Conhecendo-se o volume de efluente a ser ozonizado (V), a dose de ozônio aplicado (D)

e o tempo de contato (t) adotados, determina-se a produção de ozônio (P) e conseqüentemente, pela curva de correlação, a vazão de ozônio a ser utilizada durante o ensaio.

4.5.1.2. Preparo da solução de referência (Branco)

1. Colocar 200 mL da solução de iodeto de potássio a 2% em dois frascos erlenmeyer (duplicata);
2. Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico 1N em cada um dos frascos;
3. Adicionar 2 mL de solução de amido em cada um dos frascos; e
4. Titular a solução com tiosulfato de sódio até ser observada a virada: coloração azulada para transparente e anotar volume gasto de tiosulfato de sódio (V_b).

4.5.1.3. Valores adotados para calibração do gerador de ozônio

Para a calibração do gerador de ozônio utilizado nesta pesquisa foram definidos os seguintes valores:

- Volume de KI na coluna de ozonização: 4,4 L;
- Volume de KI no frasco lavador de gás: 400 mL;
- Tempo de contato: 5 minutos;
- Volume de amostra: 200 mL;
- Normalidade do tiosulfato de sódio padronizado: 0,0243 N
- Vazões de ozônio: 60, 120, 180, 240 e 300 L_g/h;
- Chave seletora de tensão: 40%, 60%, 80%, 100%.

Algumas observações feitas durante o ensaio de calibração do gerador de ozônio devem ser relatadas:

- Deve-se ligar o gerador de ozônio pelo menos 10 minutos antes dos ensaios;

- O volume de KI posto na coluna de ozonização deve ser tal que se obtenha nível (altura) suficiente para que as reações ocorram. Ao colocar volume de 1,5 L de KI na coluna de ozonização, foi observado que, ao se aplicar vazões superiores a 240 L_g/h, o valor da produção obtido era menor que para vazões menores que 240 L_g/h, o que é incorreto. Assim, testes foram realizados até o volume final de 4,4 L de KI na coluna de ozonização. É sabido que quanto maiores os volumes de KI, mais caro será o ensaio, assim, não adotar valores maiores que o necessário; e
- Valores de produção de ozônio para a chave seletora de tensão colocada na posição 20%, foram descartados por serem muito baixos.

4.5.2. Caracterização físico-química

As variáveis utilizadas para caracterização dos ensaios foram: temperatura (T), pH, alcalinidade total (AT), turbidez, sólidos totais, sólidos totais voláteis, sólidos totais fixos, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis, sólidos suspensos fixos e demanda química de oxigênio (DQO). Os métodos utilizados para determinação dessas variáveis estão apresentados na Tabela 4.6.

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP.

Tabela 4. 6 – Métodos utilizados para realização das análises físico-químicas.

Variável	Unidade	Método Analítico e Instrumento
Temperatura (T)	°C	Leitura direta - Termômetro
pH	-	Potenciométrico – pHmetro DM 20 - DIGIMED
Alcalinidade Total (AT)	mgCaCO ₃ /L	Titulométrico – pHmetro e bureta
DQO	mg/L	Colorimétrico – DR 2000 HACH
Turbidez	UNT	Nefelométrico - Turbidimeter 2100P - HACH
Sólidos Totais (ST)	mg/L	Gravimétrico
Sólidos Totais Fixos (STF)	mg/L	Gravimétrico
Sólidos Totais Voláteis (STV)	mg/L	Gravimétrico
Sólidos Suspensos Totais (SST)	mg/L	Gravimétrico – Filtração em membrana (1,2µm)
Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	mg/L	Gravimétrico – Filtração em membrana (1,2µm)
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	mg/L	Gravimétrico – Filtração em membrana (1,2µm)

As concentrações de DQO, turbidez, sólidos suspensos, sólidos totais, pH e alcalinidade total foram determinadas segundo metodologias descritas pela 20ª Edição do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). No entanto, faz-se necessário apresentar algumas considerações a respeito da determinação de certas variáveis.

A temperatura e o pH das amostras do efluente anaeróbio e do efluente ozonizado foram determinados logo após o término dos ensaios no laboratório da ETE/USP/Campus São Carlos.

As concentrações de alcalinidade total foram determinadas medindo-se o volume de ácido necessário para baixar o pH da amostra até 4,3.

As análises de DQO foram realizadas segundo método colorimétrico com digestão por refluxo fechado durante duas horas em bloco digestor da marca HACH. As leituras foram efetuadas no espectrofotômetro marca HACH, modelo DR-2000, no comprimento de onda de 620 nm, conforme descrito por APHA (1998).

4.5.3. Concentração de ozônio residual e no *off-gas*

As medidas de *off-gas* e concentração de ozônio residual foram feitas segundo descrito em APHA (1998), respectivamente pelos métodos iodométrico e DPD MERCK®. Ambas as medidas foram realizadas imediatamente após a execução dos ensaios na ETE/USP/Campus São Carlos, onde se encontravam os reagentes, vidrarias e equipamentos necessários.

As concentrações de ozônio residual no meio líquido foram medidas utilizando-se o espectrofotômetro da marca PROMINENT®, modelo DULCOTEST DT 11, e reagentes Merck, código Chlor-Test 1.14803.001.

Segundo fabricante, o intervalo da curva de calibração para medida do ozônio residual é de 0,01 a 1 mg O₃/L com precisão de duas casas decimais.

4.5.4. Balanço de massa do ozônio dissolvido

No estudo do balanço de massa do ozônio é possível quantificar a massa ou concentração de ozônio transferido e consumido durante os ensaios de ozonização e associar estes resultados à eficiência de inativação dos microrganismos indicadores.

Durante o ensaio de ozonização aplica-se uma massa de ozônio (M_A , mg) no volume de efluente inserido na coluna de ozonização. Esta massa pode ser calculada multiplicando-se a dosagem de ozônio aplicado, em mg/L, pelo volume de efluente ozonizado (V , litro), Equação 35.

$$M_A \text{ (mg)} = D \text{ (mg/L)} \times V \text{ (L)} \quad (35)$$

Esta massa total aplicada divide-se, durante o ensaio, entre a massa de ozônio transferida (M_T , mg) para o meio líquido e a massa não transferida que foi quantificada no *off-gas*, massa no *off-gas* ($M_{\text{OFF-GAS}}$, mg). Estas duas massas de ozônio podem ser calculadas pelas Equações 36 e 37.

$$M_{\text{OFF-GÁS}} (\text{mg}) = \frac{N_{\text{tio}} \times (V_{\text{tio}} - V_{\text{b}}) \times V_{\text{OFF-GÁS}} \times 24.000}{V_{\text{am}}} \quad (36)$$

$$M_{\text{T}} (\text{mg}) = M_{\text{A}} - M_{\text{OFF-GÁS}} \quad (37)$$

N: normalidade do tiosulfato;

V_{tio} e V_{b} : volumes de tiosulfato de sódio gastos na titulação da amostra e do branco, mL;

$V_{\text{OFF-GÁS}}$: volume da solução de iodeto de potássio a 2% adicionado no frasco lavador de gás, L;

V_{am} : volume da amostra de iodeto de potássio a 2% titulada, mL.

A massa de ozônio transferida pode ser dividida entre massa residual (M_{R} , mg) e massa consumida (M_{C} , mg). A parcela residual pode ser calculada multiplicando-se a concentração de ozônio residual, em mg/L, pelo volume de efluente ozonizado, e a parcela de massa consumida pode ser determinada pela diferença entre a massa transferida e a massa residual, Equações 38 e 39.

$$M_{\text{R}} (\text{mg}) = [\text{O}_3]_{\text{R}} \times V (\text{L}) \quad (38)$$

$$M_{\text{C}} (\text{mg}) = M_{\text{T}} - M_{\text{R}} \quad (39)$$

Estas equações podem ser representadas pela Equação 40, escrita em termos de concentração de ozônio (mg/L):

$$D = [\text{O}_3]_{\text{OFF-GÁS}} + [\text{O}_3]_{\text{R}} + C \quad (40)$$

A dosagem de ozônio aplicado (D) é igual a concentração de ozônio no *off-gas* ($[\text{O}_3]_{\text{OFF-GÁS}}$), mais a concentração de ozônio residual ($[\text{O}_3]_{\text{R}}$), mais a concentração de ozônio consumido (C).

4.5.5. Métodos microbiológicos

Os microrganismos indicadores de contaminação fecal quantificados foram *Escherichia coli* (indicador de bactéria), colifagos (indicador de vírus entéricos) e *Clostridium perfringens* (indicador de protozoário).

4.5.5.1. *Escherichia coli*

A técnica utilizada nesta pesquisa para quantificação de *E. coli* foi a de filtração em membrana usando como meio de cultura Chromocult® Coliform Agar, que também permite a determinação de coliformes totais e bactérias heterotróficas.

O método de preparo do meio Chromocult® Coliform Agar (MERCK®) é uma prática simples que requer apenas alguns cuidados para evitar a contaminação do meio. Para preparar cem placas, ou seja, quantificação de 100 amostras ou diluições, são necessários 26,5 g do meio dissolvidos em 1000 mL de água destilada. Esta solução deve ser aquecida em banho-maria sem que a temperatura ultrapasse 70°C, evitando-se a evaporação do meio. Em seguida, volumes de 10 mL são distribuídos em placas de Petri e, após solidificação do meio, estas placas devem ser mantidas sob refrigeração até o seu uso, não ultrapassando o período de 30 dias. Vale salientar que rigorosa desinfecção na bancada de trabalho deve ser feita. Nesta pesquisa de doutorado, utilizou-se solução de ácido peracético 0,2% .

Uma vez que este meio de cultura não deve ser autoclavado depois de pronto, toda a vidraria necessária para o seu preparo deve ser previamente esterilizada em autoclave a 121°C por 15 minutos.

Para os exames do segundo e terceiro experimentos, foram utilizados meios de cultura desidratados do tipo Chromocult® NKS fabricados pela Sartorius®, que se constituem de placas de Petri com este meio cultura já pronto, sendo necessária apenas sua hidratação (3 a 3,5 mL de água destilada) antes do mecanismo de filtração.

O procedimento para quantificação de *E. coli* consiste da filtração de 100 mL de amostra ou diluição através de membrana estéril de porosidade de 0,45 µm (Gelman®

GN-6). Após a filtração, a membrana contendo bactérias deve ser colocada em placa de Petri sobre o meio de cultura e incubada a $36^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por $24 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$. Após o tempo de incubação, as colônias que apresentarem coloração azul escuro/violeta são reconhecidas como *E. coli*. Os resultados devem ser expressos em UFC/100 mL.

4.5.5.2. *Colifagos*

A quantificação de colifagos baseia-se na contagem das unidades formadoras de placa (UFP) e foi realizada seguindo as orientações do método de ensaio CETESB/L5.225 (CETESB, 1990).

O princípio da quantificação de colifagos consiste de realizar diluições seriadas da amostra a ser examinada, e inocular, em uma placa contendo meio de cultura específico e cultura bacteriana hospedeira, uma alíquota de cada diluição. Assim, ocorre a infecção e novos fagos são gerados a partir de cada célula de bactéria infectada, lisando a célula. Estes novos fagos infectam as células susceptíveis vizinhas e as lisam. Após a incubação e alguns ciclos de lise, áreas claras, chamadas de “placas”, tornam-se visíveis sobre o meio de cultura.

Cada placa representa um fago infectivo e através da contagem do número de placas e da multiplicação deste número pelo fator de diluição, estima-se o número de fagos na amostra. Porém, pode ocorrer que dois ou mais fagos fiquem dispostos muito perto um do outro formando uma única “placa” e, além disso, nem todos os fagos são infectivos. Assim, a contagem do número de “placas” se aproxima do número de fagos infectivos na suspensão, sendo, por essa razão, essa contagem referida como unidades formadoras de placas (UFP) e não como número de fagos (BLACK, 2002).

Preparo do meio de cultura para os colifagos

O meio de cultura utilizado, TSA (Tryptic Soy Agar) modificado¹⁴ apresenta a composição indicada na Tabela 4.7.

¹⁴ O termo modificado refere-se a adição de nitrato de amônia e nitrato de estrôncio ao TSA original.

Tabela 4. 7 – Composição do meio TSA modificado.

Componente	Quantidade
TSA (Difco)	40 g
Nitrato de Amônio - NH_4NO_3 p.a.	1,6 g
Nitrato de Estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,21 g
Água Destilada	1.000 mL

Após adição dos componentes em água destilada, a solução é levada ao aquecimento em bico de Bunsen até total dissolução, evitando atingir a temperatura de ebulição. Distribuir volumes de 5,5 mL deste meio em tubos de ensaio (16x150mm), autoclavando em seguida a 121°C, por 15 minutos. Os tubos de ensaio devem ser armazenados na geladeira até a realização do ensaio.

Preparo da cultura bacteriana hospedeira

Como bactéria hospedeira dos colifagos foi utilizada cepa de *Escherichia coli* CIP 55.30 (meio NA – Agar Nutriente) adquirida da Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia "André Tosello", em Campinas, SP. O meio de cultura utilizado para o crescimento e manutenção da bactéria hospedeira foi o TSB (Tryptic Soy Broth), Difco 0370-17.

Segundo o método CETESB L5/225, para cada 30 g do meio TSB devem ser adicionados 1000 mL de água destilada, e a solução levada ao aquecimento em bico de Bunsen até completa dissolução, sem atingir a temperatura de ebulição. Nesta pesquisa foram preparadas soluções de 50 a 100 mL seguindo a proporção proposta pela CETESB.

Após o preparo do meio, transferir 10 mL para tubo de ensaio e o restante para erlenmeyer autoclavando-os a 121°C por 15 minutos. Após autoclavado, o meio TSB deve ser mantido na geladeira até seu uso para preparação da suspensão da bactéria *E. coli*, hospedeira dos fagos.

Próximo à realização dos ensaios, realizar a repicagem da *E. coli*, hospedeira dos fagos, para o meio TSB:

1. Com uma alça de platina previamente esterilizada na chama do bico de Bunsen, transferir uma pequena porção da cultura estoque de *E. coli* (CIP 55.30) para o tubo de ensaio contendo 10 mL de TSB e levar para estufa a 36°C por 18 a 24 horas;
2. Após a incubação, transferir o conteúdo do tubo de ensaio com a *E. coli* repicada para o meio TSB do erlenmeyer, homogeneizar e levar para estufa a 36°C por 1 hora; e
3. Depois deste período, adicionar 10 mL de glicerol (previamente autoclavado a 121°C por 15 minutos) ao conteúdo do erlenmeyer, e, sob agitação, transferir alíquotas de 1 mL para flaconetes estéreis. Os flaconetes com a suspensão de *E. coli* hospedeira devem ser mantidos no congelador até seu uso. A experiência no laboratório demonstrou que estes flaconetes com a suspensão de *E. coli* podiam ser armazenadas durante período de 15 dias.

Procedimento do ensaio CETESB/L5.225

A detecção e quantificação de colifagos foram realizadas pela técnica de contagem de unidades formadoras de placas, que segue as etapas:

1. Para cada amostra, fundir quatro tubos de ensaio com TSA modificado em banho-maria;
2. Previamente, aquecer as amostras e as diluições por 5 minutos em banho-maria a 44,5°C;
3. Para cada um dos tubos com TSA modificado, transferir 5 mL da amostra ou de sua diluição e o conteúdo de um flaconete da bactéria hospedeira (1 mL);
4. Homogeneizar o conteúdo dos tubos de ensaio e transferi-los para a placa de Petri;
5. As placas devem ser homogeneizadas em movimentos circulares em forma de oito e incubadas em estufa a 36°C, durante 4 a 6 horas; e
6. Os resultados são expressos em UFP/100 mL.

Todo o procedimento descrito para quantificação de colifagos deve ser feito próximo ao bico de Bunsen, usando-se luvas descartáveis. Deve-se evitar que o meio

TSA modificado depois de fundido volte a se solidificar e dificulte a execução do ensaio.

4.5.5.3. *Clostridium perfringens*

A detecção e a quantificação de *Clostridium perfringens* foram realizadas pela técnica dos tubos múltiplos para a determinação do número mais provável (NMP) de microrganismos presentes em uma amostra, descrita pelo método de ensaio CETESB/L5.213 (CETESB, 1993). Este método divide-se em duas etapas sequenciais denominadas: presuntiva e confirmativa.

Na etapa presuntiva, as bactérias pesquisadas reduzem o sulfito contido no meio de cultura DRCM, meio diferencial enriquecido para *Clostridium*, formando sulfeto e provocando o enegrecimento ou a turvação do meio. Aqueles tubos de ensaio com resposta positiva na etapa presuntiva são inoculados em porções de 0,1 mL em meio de cultura que contenha leite e indicador púrpura de bromocresol.

Na etapa confirmativa, os *Clostridium* fermentam o leite provocando a coagulação do caseinogênio. Durante este processo, a lactose é fermentada produzindo gás e ácido, o que é evidenciado pelo rompimento de coágulos e pela mudança de coloração do meio.

Composição e preparo do meio de cultura DRCM

O meio de cultura DRCM foi preparado em laboratório a partir de seus componentes específicos, sendo utilizadas substâncias com alto grau de pureza (p.a.). Os componentes estão relacionados na Tabela 4.8.

Tabela 4. 8 – Composição do meio DRCM (Concentração simples).

Componente	Quantidade
Peptona	10 g
Extrato de carne purificado (em pó)	10 g
Acetato de sódio hidratado	5 g
Extrato de levedura	1,5 g
Amido solúvel	1 g
Glicose	1 g
L-cisteína	0,5 g
Água Destilada	1.000 mL

O preparo do meio de cultura DRCM consiste em dissolver os componentes relacionados na Tabela 4.8 em água destilada e levar para aquecimento em bico de Bunsen evitando-se a fervura da solução. Depois, volumes de 10 mL devem ser distribuídos em tubos de ensaio (16x150mm) e, em seguida, autoclavados a 121 °C por 15 minutos. Seu armazenamento deve ser feito na geladeira.

Preparo do leite de tornassolado (*Litmus milk*)

Pesar 100 g do meio de cultura desidratado Litmus milk e acrescentar 1000 mL de água destilada fria. Aquecer a solução evitando que não atinja a temperatura de ebulição e agitar freqüentemente. Distribuir volumes de 6 a 7 mL em tubos de ensaio de 12x120mm. Esterilizar os tubos de ensaios em autoclave a 121°C por 15 minutos e, em seguida, armazená-los na geladeira até o seu uso.

Procedimento do ensaio CETESB/L5.213

A primeira etapa deste método, ensaio presuntivo, consiste na semeadura de volumes determinados da amostra em série de cinco tubos contendo o meio DRCM, que são incubados em anaerobiose a $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ por 48 ± 3 horas. O enegrecimento ou turvamento são provas positivas para a presença do *C. perfringens*. A execução do ensaio presuntivo, para a inoculação de três séries de cinco tubos, está enumerada a seguir:

1. Aquecer as amostras e diluições em banho a 75°C durante 10 minutos para eliminação de organismos não esporulados e formas vegetativas;

2. Calcular o número de tubos de DRCM a serem utilizados – 5 por amostra ou diluição – e colocá-los em água fervendo por 10 minutos para remoção de todo o ar e esfriá-los rapidamente em água fria ou gelo antes do uso;
3. Colocar 0,2 mL de uma solução estéril 1:1 de citrato férrico e sulfito de sódio, preparada previamente conforme CETESB (1993), em cada um dos tubos de ensaio;
4. Enumerar os tubos de ensaio de acordo com as amostras ou diluições examinadas;
5. De cada amostra ou diluição, transferir 1 mL da amostra ou diluição para cada um dos cinco tubos de ensaio com DRCM correspondentes;
6. Colocar aproximadamente 2 cm de vaselina em cada tubo e incubá-los em anaerobiose por período de 48 ± 3 horas a $35 \pm 0,5$ °C, experiência descrita por Ferreira (2005); e
7. Após este período de incubação, efetuar a leitura considerando resultados positivos aqueles tubos de ensaio que apresentarem enegrecimento ou turvamento do meio de Cultura DRCM e submetê-los ao ensaio confirmativo.

O ensaio confirmativo é realizado utilizando-se o leite de tornassolado (Litmus Milk) e se procede da seguinte forma:

1. Para o mesmo número de tubos de ensaio positivos da etapa anterior, aquecer os tubos de ensaio do meio leite de tornassolado por, aproximadamente, 5 minutos e resfriá-los rapidamente em água fria ou gelo, antes do uso;
2. Identificar todos os tubos de leite tornassolado correspondentes a cada tubo positivo de DRCM;
3. Coletar um inóculo de 0,1 mL de cada tubo de DRCM, tomando cuidado para que esse inóculo seja coletado do fundo do tubo de ensaio e transferi-lo para o respectivo tubo de ensaio com leite tornassolado, depositando-o no fundo do tubo;
4. Colocar aproximadamente 2 cm de vaselina em cada tubo e incubá-los em anaerobiose por período de 48 ± 3 horas a $35 \pm 0,5$ °C; e
5. Após o período de incubação, os tubos considerados positivos são aqueles que apresentarem simultaneamente as seguintes características:

- formação de coágulos (coagulação do caseinogênio do leite);
- acidificação (evidenciada pela coloração rosa do meio); e
- formação de grandes quantidades de gás (rompimento dos coágulos).

Cálculo do número mais provável (NMP) de *C. perfringens*

A norma CETESB/L5.213 (CETESB, 1993) fornece várias tabelas para as diferentes diluições e as respectivas inoculações que podem ser efetuadas. Para três séries de cinco tubos de ensaio inoculados, obtém-se um código de acordo com a Tabela 3 da referida norma, por meio do qual se calcula o NMP/ 100 mL de *Clostridium perfringens*, segundo a seguinte equação:

$$\text{NMP/100 mL} = \text{CÓDIGO} \times \frac{10}{\text{maior volume inoculado}} \quad (41)$$

4.5.5.4. *Preparo das diluições das amostras*

Com pipetas esterilizadas ou com ponteiras autoclaváveis para pipetas automáticas e obedecendo aos cuidados de assepsia, transferir 10 mL da amostra para um frasco de diluição contendo 90 ± 2 mL de água de diluição antecipadamente identificado. Assim, prepara-se a primeira diluição decimal (10^{-1}). Proceder desta maneira nas seqüências de diluições desejadas (10^{-2} , 10^{-3} , ... 10^{-n}).

A água de diluição foi preparada adicionando-se 1,25 mL de uma solução estoque A (fosfato monopotássico, KH_2PO_4) e 5 mL de uma solução de estoque B (cloreto de magnésio hexaidratado, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 1000 mL. Transferir para cada frasco de diluição 90 ± 2 mL e autoclavar os frascos a 121°C por 15 minutos.

Os valores das diluições variaram de acordo com o tipo da amostra – ozonizada ou não – e de acordo com o tempo de contato e dosagens de ozônio aplicado.

4.6. Métodos de análise dos resultados

De uma forma geral, os resultados desta pesquisa estão apresentados em tabelas e gráficos, cujo tipo adotado foi de acordo com a variável analisada, e realizados por meio do *software* Excel versão 2003.

Nos ensaios de caracterização hidrodinâmica das bolhas de ozônio, os valores de suas velocidades, concentrações e diâmetros foram avaliados com base nos seguintes parâmetros estatísticos:

- Média (X): medida do valor central, pois representa os fenômenos pelos seus valores médios, em torno do qual tendem a concentrarem-se os dados;
- Desvio padrão (DP): medida de dispersão ou o grau de concentração dos valores em torno da média, ou seja, desvio de cada valor em relação à média dos dados;
- Máximo ($X_{MÁX}$): valor máximo do fenômeno dentro de uma série amostral;
- Mínimo ($X_{MÍN}$): valor mínimo do fenômeno dentro de uma série amostral;
- Coeficiente de Variação (CV): variabilidade dos dados em relação à média. É calculado pela razão entre o desvio padrão e a média;
- Amplitude (Δ): Diferença entre os valores máximos e mínimos.

Para os resultados da remoção de DQO, foram determinadas as eficiências de remoção (Ef.%) dos ensaios de desinfecção, bem como as massas de DQO removidas (DQO_R , mg) e as variações nos valores de DQO (ΔDQO , mg/L), segundo as Equações 42, 43 e 44 respectivamente.

$$Ef. (\%) = \frac{DQO_{EA} - DQO_{EO}}{DQO_{EA}} \times 100 \quad (42)$$

$$DQO_R (mg) = \frac{Ef. (\%)}{100} \times DQO_{EA} (mg/L) \times V (L) \quad (43)$$

$$\Delta DQO (mg/L) = DQO_{EA} - DQO_{EO} \quad (44)$$

Ef. (%): eficiência de remoção de DQO, %;

DQO_{EA}: DQO no efluente anaeróbio, mg/L;

DQO_{EO}: DQO no efluente ozonizado, mg/L;

DQO_R: massa de DQO removida, mg;

V: volume do efluente ozonizado, L;

Δ DQO: variação de DQO, mg/L.

Com relação à análise dos resultados de inativação dos microrganismos indicadores, foram determinadas as eficiências de inativação em termos de porcentagem e log removidos e a massa de ozônio necessária para inativar 90% do microrganismo, segundo as equações a seguir:

$$\text{Ef. (\%)} = \frac{N_0 - N}{N_0} \times 100 \quad (45)$$

$$\text{Inativação (log)} = -\log\left(1 - \frac{\text{Ef. (\%)}}{100}\right) = -\log\left(\frac{N}{N_0}\right) \quad (46)$$

$$M_{C90} = \frac{M_C}{\text{Ef. (\%)}} \times 90 \quad (47)$$

Ef.(%): eficiência de inativação, %;

N: UFC/100 mL (*E. coli*), UFP/100mL (colifagos) e NMP/100mL (*C. perfringens*) para $t \neq 0$;

N₀: UFC/100 mL (*E. coli*), UFP/100mL (colifagos) e NMP/100mL (*C. perfringens*) para $t = 0$;

M_{C90}: massa de ozônio consumido para inativar 90% do microrganismo indicador, mg;

M_C: massa de ozônio consumido, mg.

Com relação ao produto Ct, este foi calculado segundo a Equação 48 desenvolvida por Wu & Doan (2005).

$$Ct = \int_0^t C_{(t)} dt \quad (48)$$

$C_{(t)}$: concentração de ozônio dissolvido (residual);

t: tempo de contato.

Algumas modificações na Equação 48 foram feitas para o cálculo de Ct:

1. Como a concentração de ozônio residual é muito pequena, foi utilizada a taxa de consumo de ozônio, ou seja, a massa total de ozônio consumido dividida pelo tempo de contato; e
2. A vazão aplicada de ozônio constante durante os ensaios.

O exemplo a seguir representa o cálculo sugerido do valor do produto Ct.

Concentração de ozônio consumido (C) = 7,8 mg/L;

Tempo de contato (t) = 10 minutos;

Taxa de consumo de ozônio = $7,8/10 = 0,78$ mg/L.min.

Aplicando a Equação 48:

$$Ct = \int_0^t C_{(t)} dt = \int_0^{10} 0,78 dt = 0,78 \times \frac{t^2}{2} = 0,78 \times \frac{100}{2} = 39 \text{ mg.min/L}$$

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados decorrentes dos ensaios apresentados no capítulo anterior. Cada etapa desta pesquisa, denominadas de Experimentos I, II e III, está discutida separadamente.

5.1. Calibração do gerador de ozônio

Os valores de produção de ozônio ($\text{g O}_3/\text{h}$) estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio.

Curva de calibração ⁽¹⁾	Q ($\text{L}_\text{g}/\text{h}$) ⁽²⁾	P ($\text{g O}_3/\text{h}$) ⁽³⁾
40%	0	0
	60	0,17
	120	0,21
	180	0,29
	240	0,38
	300	0,48
60%	0	0
	60	0,46
	120	0,80
	180	0,84
	240	0,89
	300	1,16

Continua

Continuação da Tabela 5.1

Curva de calibração ⁽¹⁾	Q (L _g /h) ⁽²⁾	P (g O ₃ /h) ⁽³⁾
80%	0	0
	60	0,83
	120	1,40
	180	1,45
	240	1,68
	300	2,10
100%	0	0
	60	1,33
	120	2,04
	180	2,29
	240	2,82
	300	2,98

Notas: (1) corresponde a uma tensão aplicada para gerar ozônio; (2) vazão de ozônio¹⁵ (litros de gás por hora); (3) produção de ozônio (gramas de ozônio por hora).

A máxima produção de ozônio obtida foi de 2,98 g O₃/h e este valor representa 43% da produção nominal de 7 g O₃/h fornecida pelo fabricante. Com os valores das produções de ozônio obtidas nos ensaios para calibração do gerador de ozônio e suas respectivas vazões de ozônio aplicadas foi possível determinar equações matemáticas que relacionem estas duas variáveis e as ilustrar por meio de gráficos (Figura 5.1). Vale salientar que estas relações são válidas para condições experimentais semelhantes às descritas no item 4.5.1.3.

$$\text{Para curva 100\%: } P_{100\%} = 0,18 Q^{0,5}, R^2 = 0,986 \quad (49)$$

$$\text{Para curva 80\%: } P_{80\%} = 0,10 Q^{0,52}, R^2 = 0,95 \quad (50)$$

$$\text{Para curva 60\%: } P_{60\%} = 0,06 Q^{0,51}, R^2 = 0,92 \quad (51)$$

$$\text{Para curva 40\%: } P_{40\%} = 0,18 \ln(Q) - 0,62, R^2 = 0,87 \quad (52)$$

P: Produção de ozônio, g O₃/L;

Q: Vazão de ozônio aplicada, L_g/h.

¹⁵ Vazão de gás quantificada na saída do gerador de ozônio. Este gás é a mistura entre oxigênio e ozônio, porém nesta pesquisa foi denominado de vazão de ozônio.

Figura 5. 1 – Relação entre a produção de ozônio (g O₃/h) e a vazão de ozônio (L_g/h).

5.2. Resultados do Experimento I

A seguir estão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados na primeira etapa desta tese que se dividiu em: i) determinação da concentração de bolhas de ozônio (Técnica com Radiação Gama); ii) determinação dos campos de velocidade instantâneos e médios (Técnica VLPI); iii) determinação dos diâmetros das bolhas de ozônio; e iv) ensaios de desinfecção. As características destes ensaios foram apresentadas na Tabela 4.2.

5.2.1. Concentração das bolhas ascensionais de ozônio

Como dito anteriormente, uma fonte de césio-137 que emite radiação gama foi utilizada para determinar a concentração de bolhas ascensionais de ozônio em relação ao meio líquido, neste caso água de abastecimento. Vale ressaltar que o termo “concentração de bolhas ascensionais de ozônio (C_{O_3} , %)” expressa uma relação

volumétrica entre o volume de ar e o volume de mistura água-ar e é diferente do termo “concentração de ozônio (mg/L)”.

Os resultados do estudo da evolução da concentração de bolhas ascensionais de ozônio ao longo da altura da coluna de ozonização para cada um dos três níveis de água escolhidos podem ser visualizados nas Figuras 5.2 a 5.4.

Figura 5. 2 – Relação entre a concentração das bolhas ascensionais de ozônio e a altura da coluna de ozonização: ensaios A a F (NA = 1,02 m).

Figura 5. 3 – Relação entre a concentração de bolhas ascensionais de ozônio e a altura da coluna de ozonização: ensaios *G* a *L* (NA = 1,52 m).

Figura 5. 4 – Relação entre a concentração de bolhas ascensionais de ozônio e a altura da coluna de ozonização: ensaios *M* a *R* (NA = 1,92 m).

Para cada uma das vazões de ozônio aplicadas e níveis de água adotados, as concentrações de bolhas de ozônio determinadas nos diferentes pontos de incidência foram próximas umas das outras. Possivelmente, este comportamento ocorreu devido à forma cilíndrica e ao diâmetro da coluna de ozonização relativamente pequeno (100 mm) que distribuíram o volume de bolhas de ozônio uniformemente.

Assim, a concentração de bolhas ascensionais de ozônio para determinada vazão e nível de água utilizados foi considerada constante ao longo da altura da coluna de ozonização e seu valor igual à média das concentrações de bolhas em cada ponto de incidência. Isto também pode ser comprovado calculando-se o desvio padrão, o coeficiente de variação e o intervalo entre os valores mínimo e máximo (Tabela 5.2).

Tabela 5. 2 – Concentrações de bolhas de ozônio.

Ensaio	NA (m)	Q (L _g /h)	C _M ⁽¹⁾ (%)	DP ⁽²⁾ (%)	CV ⁽³⁾ (%)	C _{MÁX} (%)	C _{MÍN} (%)	Δ ⁽⁴⁾ (%)
A/E	1,02	298	4,87	0,32	6,5	5,26	4,25	1,01
B/F	1,02	63	0,83	0,13	16,0	1,09	0,66	0,43
C	1,02	76	1,04	0,16	15,5	1,26	0,77	0,49
D	1,02	220	3,37	0,28	8,4	3,66	2,82	0,84
G	1,52	45	0,55	0,17	30,5	0,79	0,23	0,56
H	1,52	129	1,69	0,19	11,4	2,11	1,40	0,71
I	1,52	37	0,50	0,15	29,3	0,72	0,25	0,47
J	1,52	232	3,41	0,22	6,5	3,82	3,07	0,75
K	1,52	67	0,87	0,21	24,3	1,18	0,56	0,62
L	1,52	157	2,21	0,24	11,1	2,55	1,81	0,74
M	1,92	68	0,84	0,12	13,7	1,04	0,65	0,39
N	1,92	197	3,27	0,23	7,1	3,37	2,70	0,67
O	1,92	56	0,65	0,17	26,1	1,00	0,31	0,69
P	1,92	284	4,54	0,35	7,8	5,08	3,95	1,13
Q	1,92	106	1,41	0,16	11,2	1,73	1,16	0,57
R	1,92	239	3,59	0,22	6,2	4,14	3,22	0,92

Notas: (1) concentração média de bolhas de ozônio; (2) desvio padrão; (3) coeficiente de variação: δ_M / C_M ; (4) amplitude: $\Delta = C_{MÁX} - C_{MÍN}$.

Os valores das concentrações das bolhas ascensionais de ozônio variaram de 0,23% (Ensaio G) a 5,26% (Ensaio A/E), ou seja, o volume de ar em relação ao meio líquido no ponto de incidência em estudo variou entre 0,23% e 5,26%. Esses valores isolados não explicam o fenômeno de transferência de massa gás-líquido, isto é, se altas ou baixas concentrações de bolhas de ozônio são favoráveis à transferência de ozônio

gasoso para o meio líquido. Esta particularidade deve ser analisada em conjunto com outras características do escoamento das bolhas de ozônio.

Ainda ao analisar os dados da Tabela 5.2, pode-se observar que os coeficientes de variação (CV) são mais baixos para os ensaios de vazões de ozônio mais altas (ensaios A/E, P e R), contrário ao observado nas vazões mais baixas (ensaios G, I e O). Quanto menores sejam os valores dos coeficientes de variação, mais homogêneos são os valores das concentrações de bolhas de ozônio, o que ratifica a aplicação da média como valor da concentração de bolhas ao longo da coluna de ozonização. Para as vazões mais baixas, os maiores valores dos coeficientes de variação podem ser explicados pela ausência, às vezes, das bolhas de ozônio no ponto de incidência da radiação gama.

Ao comparar os resultados dos ensaios D, J e R – com vazões de ozônio próximas – pode-se verificar a influência do nível de água sobre os valores das concentrações de bolhas de ozônio obtidas, que para esses ensaios, foram respectivamente iguais a 3,37%; 3,41% e 3,59%. Estes valores foram próximos e podem indicar que a variação do nível de água adotado não influenciou nos valores das concentrações de bolhas de ozônio. Em outra comparação, a concentração de bolhas variou de 0,83% para 0,84% quando o nível de água adotado variou de 1,02 m para 1,92 m, ensaios B/F e M.

Análise deve ser feita quanto à correlação entre as variações da concentração de bolhas ascensionais de ozônio e da vazão de ozônio aplicada. Neste caso, para os três níveis de água adotados, pôde-se observar uma correlação linear positiva entre estas variáveis, ou seja, aumentando-se a vazão de ozônio existe uma tendência em aumentar a concentração de bolhas também. Isso ocorreu conforme se esperava, pois maiores vazões de ozônio implicam em maiores volumes de bolhas de ozônio injetados. As Equações 53, 54 e 55 expressam as correlações entre vazão e concentração de bolhas de ozônio, obtidas a partir dos gráficos das Figuras 5.5. a 5.7 e válidas para condições experimentais semelhantes as aplicadas nesta pesquisa.

$$\text{Para NA} = 1,02 \text{ m: } C_{O_3} = 0,017 Q - 0,268, R^2 = 0,9986 \quad (53)$$

$$\text{Para NA} = 1,52 \text{ m: } C_{O_3} = 0,015 Q - 0,122, R^2 = 0,9965 \quad (54)$$

Para $NA = 1,92$ m: $C_{O_3} = 0,017 Q - 0,314$, $R^2 = 0,9935$ (55)

C_{O_3} : Concentração de bolhas de ozônio, %;

Q : Vazão de ozônio, L_g/h .

Figura 5. 5 – Relação entre a concentração de bolhas de ozônio e a vazão aplicada de ozônio ($NA = 1,02$ m).

Figura 5. 6 – Relação entre a concentração de bolhas de ozônio e a vazão aplicada de ozônio (NA = 1,52 m).

Figura 5. 7 – Relação entre a concentração de bolhas de ozônio e a vazão aplicada de ozônio (NA = 1,92 m).

5.2.2. Campos de velocidade das bolhas ascensionais de ozônio

A determinação da velocidade ascensional das bolhas de ozônio é um parâmetro muito importante no estudo da transferência de massa gás-líquido, pois algumas equações sobre coeficiente de transferência de massa gás-líquido existentes na literatura contêm esta variável em seu equacionamento.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre Velocimetria a Laser por Processamento de Imagem (VLPI) para determinar a velocidade ascensional de bolhas de ozônio em um plano bi-dimensional. Os trabalhos existentes levam em consideração a velocidade ascensional de bolhas individuais, diferente de um conjunto de bolhas em um plano bi-dimensional. Essa diferença está na ocorrência da coalescência entre as bolhas no plano bi-dimensional, a qual propicia aumento na velocidade das bolhas ascensionais em função do aumento do diâmetro das bolhas na região de coalescência.

Nesta tese de doutorado foram determinados campos de velocidade das bolhas ascensionais de ozônio para três diferentes níveis de água na coluna de ozonização. Para cada cota de água, estudou-se o campo de velocidade ao longo de toda a altura e no eixo central da coluna de ozonização.

Para cada conjunto de interesse NA/Seção/Vazão foram determinados 198 campos de velocidade instantâneos das bolhas ascensionais de ozônio, conforme metodologia descrita no item 4.2.2. A partir destes campos instantâneos, um único campo de velocidade médio foi calculado e apresenta configuração similar aos 198 campos de velocidade instantâneos: 625 vetores individuais de velocidade que abrangem cada um uma região quadrada de 64 x 64 pixels. Um vetor de certa posição “x” do campo médio é a média resultante dos 198 vetores da mesma posição “x” dos 198 campos de velocidades instantâneos.

Cada vetor individual do campo de velocidade médio deve estar sempre na posição vertical (não deve ter componentes do vetor no eixo horizontal), uma vez que o deslocamento das bolhas de ozônio é sempre ascensional e também devido ao grande número de campos instantâneos obtidos (198 campos). A Figura 5.8 ilustra um campo de velocidade médio obtido para o nível de água de 1,92 m, seção ou plano bi-dimensional 7 e vazão de 197 L_g/h (Ensaio N).

Figura 5. 8 – Campo de velocidade médio para o conjunto: $NA = 1,92$ m, Seção 7 e vazão aplicada de ozônio de $197 \text{ L}_g/\text{h}$.

De acordo com as configurações do programa computacional *VISIFLOW*, as cores dos vetores individuais significam que:

- Vetores vermelhos: são os vetores resultantes da região onde não havia bolhas de ozônio, portanto, região onde não ocorreram autocorrelações das bolhas. São considerados vetores inválidos;
- Vetores azuis: são os vetores resultantes da região onde houve limitada presença de bolhas de ozônio. São vetores aceitáveis, pois as bolhas situadas nesta região sofreram interpolações; e
- Vetores verdes: vetores resultantes da região onde houve grande presença de bolhas de ozônio. São vetores considerados ótimos, pois todas as bolhas situadas nesta região sofreram interpolações.

O valor de $96,5 \text{ mm/s}$ representa o valor médio de todos os vetores individuais presentes na Figura 5.8. Este valor é utilizado nas equações para determinação do coeficiente de transferência de massa gás-líquido e foi identificado nesta tese de

doutorado como “velocidade média das bolhas ascensionais de ozônio”. A seguir, as Figuras 5.9 a 5.11 representam o comportamento das velocidades médias das bolhas de ozônio ao longo da altura da coluna de ozonização e a Tabela 5.3 apresenta o resumo deste ensaio de velocimetria.

Figura 5. 9 – Relação entre a velocidade média das bolhas de ozônio e a altura da coluna de ozonização ($NA = 1,02$ m).

Figura 5. 10 – Relação entre a velocidade média das bolhas de ozônio e a altura da coluna de ozonização (NA = 1,52 m).

Figura 5. 11 – Relação entre a velocidade média das bolhas de ozônio e a altura da coluna de ozonização (NA = 1,92 m).

Tabela 5. 3 – Velocidades ascensionais das bolhas de ozônio.

Ensaio	NA (m)	Q (L _g /h)	v _M ⁽¹⁾ (cm/s)	δ _M ⁽²⁾ (cm/s)	CV ⁽³⁾	v _{MÁX} (cm/s)	v _{MÍN} (cm/s)	Δ ⁽⁴⁾ (cm/s)
A/E	1,02	298	9,40	0,34	3,6	10,04	9,09	0,95
B/F	1,02	63	8,97	0,34	3,7	9,51	8,45	1,06
C	1,02	76	9,10	0,37	4,1	9,67	8,41	1,26
D	1,02	220	9,34	0,30	3,2	9,99	9,07	0,92
G	1,52	45	9,04	0,61	6,8	9,87	8,05	1,82
H	1,52	129	9,36	0,47	5,0	9,98	8,48	1,50
I	1,52	37	8,76	0,73	8,3	9,76	7,68	2,08
J	1,52	232	9,76	0,51	5,2	10,51	9,02	1,49
K	1,52	67	9,11	0,58	6,3	9,95	8,21	1,74
L	1,52	157	9,48	0,47	5,0	10,16	8,86	1,30
M	1,92	68	8,89	0,51	5,8	9,75	8,09	1,66
N	1,92	197	9,33	0,40	4,3	10,00	8,72	1,28
O	1,92	56	8,59	0,75	8,7	9,71	6,84	2,87
P	1,92	284	9,55	0,45	4,7	10,21	8,88	1,33
Q	1,92	106	9,13	0,46	5,0	9,99	8,52	1,47
R	1,92	239	9,43	0,42	4,5	10,09	8,88	1,21

Notas: (1) velocidade média das bolhas de ozônio; (2) desvio padrão; (3) coeficiente de variação: δ_M/v_M ; (4) amplitude: $\Delta = v_{MÁX} - v_{MÍN}$.

Pode-se observar pelas Figuras 5.9 a 5.11 que os valores médios das velocidades das bolhas ascensionais de ozônio apresentam as seguintes características:

- Variaram de acordo com a vazão aplicada de ozônio e são maiores aqueles valores referentes às maiores vazões.
- Apresentaram tendência de diminuir seu valor com o aumento da altura da coluna de ozonização.
- Os maiores valores das velocidades ascensionais de ozônio foram determinados nas regiões próximas ao difusor poroso, e, enquanto isso, os menores valores nas seções mais afastadas, próximas ao nível máximo de água. Era esperado que as velocidades aumentassem ao longo da altura da coluna de ozonização, conforme diminui a pressão. Isto não ocorreu, embora tenha se verificado que as velocidades ascensionais das bolhas de ozônio, durante o percurso, diminuem e aumentam sucessivamente. Possivelmente, este comportamento ocorreu devido a fenômenos de

coalescência e ruptura/quebra de bolhas que, respectivamente, aumentam e diminuem o diâmetro das bolhas e, conseqüentemente, a velocidade.

- Comparando os resultados obtidos nos ensaios B/F e M – níveis de água de 1,02 m e 1,92 m e vazões de ozônio de 63 e 68 L_g/h, respectivamente – era esperado que as velocidades das bolhas de ozônio para o segundo nível fossem menores devido a maior pressão sobre as bolhas, que provaca a diminuição de volume, ou seja, diminuição de seus diâmetros equivalentes ou até mesmo a ruptura das bolhas. Este fenômeno nem sempre ocorreu e pode ser visto na Figura 5.12.

Figura 5. 12 – Comparação entre as velocidades determinadas nos ensaios B/F e M.

- Pela Tabela 5.3, pode-se observar que os maiores valores da amplitude e coeficiente de variação ocorreram para as menores vazões (ensaios G, I e O), semelhante aos resultados obtidos nos ensaios de concentração de bolhas.

Sabendo-se que existe correlação entre a vazão de ozônio aplicado e as velocidades das bolhas de ozônio, foram determinadas as curvas de correlação entre estas duas variáveis, o que pode ser visualizado na Figura 5.13. O comportamento foi

análogo ao observado quando as variáveis foram concentrações de bolhas e vazão de ozônio aplicado, isto é, o aumento da vazão de ozônio aplicada tende a aumentar a velocidade ascensional das bolhas de ozônio. As equações 56, 57 e 58 representam as correlações entre vazão aplicada de ozônio e velocidades das bolhas de ozônio ilustradas na Figura 5.13 e válidas para condições experimentais semelhantes às pesquisadas nesta tese.

Figura 5. 13 – Relação entre a velocidade ascensional das bolhas de ozônio e a vazão aplicada de ozônio.

$$\text{Para NA} = 1,02 \text{ m: } v = 0,0017 Q + 8,918, R^2 = 0,9306 \quad (56)$$

$$\text{Para NA} = 1,52 \text{ m: } v = 0,0045 Q + 8,7501, R^2 = 0,9395 \quad (57)$$

$$\text{Para NA} = 1,92 \text{ m: } v = 0,0036 Q + 8,5879, R^2 = 0,8832 \quad (58)$$

v : Velocidade das bolhas de ozônio, cm/s;

Q : Vazão aplicada de ozônio, L_g/h .

5.2.3. Diâmetro das bolhas ascensionais de ozônio

Os diâmetros das bolhas de ozônio foram calculados utilizando-se o programa *Image Tool* a partir das imagens obtidas nos ensaios de velocimetria a laser conforme metodologia descrita no item 4.2.3. A Tabela 5.4 apresenta os resultados desta análise para os conjuntos NA/Seção/Vazão explicitados naquele item.

Tabela 5. 4 – Diâmetros equivalentes das bolhas de ozônio.

NA (m)	Seção	Ensaio	Q (L _g /h)	d _m ⁽¹⁾ (mm)	σ ⁽²⁾ (mm)	CV ⁽³⁾	d _{máx} (mm)	d _{mín} (mm)	Δ ⁽⁴⁾ (mm)
1,02	1	A/E	298	0,765	0,184	0,24	1,410	0,370	1,040
		B/F	63	0,620	0,195	0,31	1,080	0,262	0,818
		C	76	0,640	0,157	0,25	1,047	0,370	0,677
		D	220	0,716	0,203	0,28	1,309	0,262	1,047
	5	A/E	298	0,704	0,215	0,31	1,384	0,364	1,021
		B/F	63	0,620	0,213	0,34	1,028	0,364	0,665
		C	76	0,652	0,189	0,29	0,890	0,257	0,633
		D	220	0,734	0,270	0,37	1,705	0,364	1,342
	9	A/E	298	0,723	0,254	0,35	1,781	0,376	1,406
		B/F	63	0,635	0,201	0,32	1,062	0,376	0,687
		C	76	0,644	0,212	0,33	1,273	0,376	0,898
		D	220	0,713	0,232	0,33	1,273	0,376	0,898
1,52	1	G/G'	45	0,567	0,189	0,33	0,942	0,261	0,681
		H/H'	129	0,635	0,173	0,27	1,012	0,369	0,642
		I	37	0,574	0,181	0,32	0,942	0,261	0,681
		J	232	0,670	0,208	0,31	1,280	0,369	0,910
		K	67	0,593	0,154	0,26	0,942	0,369	0,572
		L	157	0,679	0,213	0,31	1,610	0,369	1,241
	8	G/G'	45	0,592	0,207	0,35	0,955	0,265	0,690
		H/H'	129	0,651	0,201	0,31	1,124	0,375	0,749
		I	37	0,587	0,158	0,27	1,092	0,375	0,718
		J	232	0,701	0,300	0,43	1,567	0,265	1,302
		K	67	0,592	0,170	0,29	0,879	0,375	0,504
		L	157	0,694	0,210	0,3	1,155	0,375	0,780
	14	G/G'	45	0,654	0,189	0,29	1,120	0,257	0,863
		H/H'	129	0,674	0,224	0,33	1,120	0,257	0,863
		I	37	0,641	0,198	0,31	0,962	0,257	0,705
		J	232	0,716	0,223	0,31	1,178	0,364	0,814
		K	67	0,634	0,230	0,36	1,206	0,257	0,949
		L	157	0,706	0,183	0,26	1,120	0,364	0,757

Continua

Continuação da Tabela 5.4

NA (m)	Seção	Ensaio	Q (L _g /h)	d _m ⁽¹⁾ (mm)	σ ⁽²⁾ (mm)	CV ⁽³⁾	d _{máx} (mm)	d _{mín} (mm)	Δ ⁽⁴⁾ (mm)
1,92	1	M/M'	68	0,582	0,188	0,32	1,040	0,260	0,780
		N/N'	197	0,609	0,208	0,34	1,493	0,260	1,234
		O	56	0,588	0,169	0,29	1,040	0,260	0,780
		P	284	0,633	0,195	0,31	1,220	0,368	0,852
		Q	106	0,593	0,179	0,3	0,937	0,260	0,677
		R	239	0,624	0,181	0,29	0,973	0,260	0,713
	9	M/M'	68	0,596	0,218	0,37	0,984	0,263	0,721
		N/N'	197	0,622	0,209	0,34	1,085	0,263	0,822
		O	56	0,581	0,192	0,33	0,911	0,263	0,648
		P	284	0,645	0,237	0,37	1,261	0,263	0,988
		Q	106	0,609	0,212	0,35	1,052	0,263	0,789
		R	239	0,641	0,217	0,34	1,234	0,263	0,971
	18	M/M'	68	0,638	0,164	0,26	1,007	0,368	0,639
		N/N'	197	0,677	0,229	0,34	1,424	0,260	1,164
		O	56	0,620	0,172	0,28	0,862	0,260	0,602
		P	284	0,716	0,235	0,33	1,351	0,368	0,983
		Q	106	0,660	0,197	0,3	0,973	0,260	0,713
		R	239	0,698	0,244	0,35	1,400	0,368	1,032

Notas: (1) diâmetro médio das bolhas de ozônio; (2) desvio padrão; (3) coeficiente de variação: σ_M/d_M ; (4) amplitude: $\Delta = d_{MÁX} - d_{MÍN}$.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.4, pode-se afirmar que os diâmetros médios das bolhas de ozônio aumentaram: i) aumentando-se a vazão de ozônio, independente da altura em que foi realizada a medida (Seção) e do nível de água utilizado; ii) ao longo da altura da coluna de ozonização, independente da vazão de ozônio e do nível de água.

Para o primeiro caso, podem-se comparar, por exemplo, os ensaios do conjunto NA=1,92 m/Seção 9: os diâmetros variaram de 0,581 mm a 0,645 mm, respectivamente com o aumento da vazão de 56 L_g/h a 284 L_g/h. Neste caso a pressão sobre as partículas foi a mesma, pois todos os diâmetros foram medidos na mesma posição (Seção) e com a mesma cota de água. O mesmo pode ser observado nos demais ensaios.

A segunda afirmação pode ser exemplificada pelos resultados do Ensaio J: os diâmetros calculados nas seções 1, 8 e 14 foram respectivamente iguais a 0,67 mm, 0,701 mm e 0,716 mm. Diminuindo-se a pressão, ou seja, para seções próximas ao topo da coluna, os valores dos diâmetros médios aumentaram. A justificativa para este caso seria a diminuição da pressão sobre as bolhas de ozônio, o que reduz o efeito de

“achatamento”. Embora o diâmetro médio das bolhas de ozônio tenha aumentado ao longo da altura da coluna de ozonização, suas velocidades ascensionais não aumentaram, ou melhor, os valores foram oscilatórios e apresentaram tendência a diminuir, conforme pôde ser visto nas Figuras 5.9 a 5.11. As afirmações i e ii podem ser visualizadas na Figuras 5.14 a 5.16.

Figura 5. 14 – Distribuição dos diâmetros das bolhas para NA=1,92m/Seções 1, 9 e 18.

Figura 5. 15 – Distribuição dos diâmetros das bolhas para $NA=1,52m$ /Seções 1, 8 e 14.

Figura 5. 16 – Distribuição dos diâmetros das bolhas para $NA=1,02m$ /Seções 1, 5 e 9.

Análise deve ser feita quanto à mudança do nível de água, ou seja, a variação da pressão sobre as bolhas de ozônio. Para isto, foram comparados os resultados dos

ensaios em uma seção e com vazões de ozônio próximas umas das outras. Assim, foram considerados como exemplo os ensaios B/F ($NA = 1,02$ m; $Q = 63$ L_g/h; $d_m = 0,62$ mm), K ($NA = 1,52$ m; $Q = 67$ L_g/h; $d_m = 0,593$ mm) e M/M' ($NA = 1,92$ m; $Q = 68$ L_g/h; $d_m = 0,582$ mm) para os diâmetros medidos na seção 1; D ($NA = 1,02$ m; $Q = 220$ L_g/h; $d_m = 0,713$ mm) e R ($NA = 1,02$ m; $Q = 239$ L_g/h; $d_m = 0,641$ mm) para os diâmetros medidos na seção 9. Pôde ser observado, nestes casos, que os diâmetros medidos foram maiores para aqueles ensaios realizados com o nível de água mais baixo ($NA = 1,02$ m), e isto deve-se à maior pressão sobre as bolhas de ozônio nos ensaios realizados com os níveis mais altos, ocasionando a compressão das mesmas.

Pode-se ainda observar na Tabela 5.4 que as amplitudes dos valores dos diâmetros calculados foram grandes - diferença entre os valores de diâmetro máximo e mínimo relativamente grande quando comparada ao valor médio. Assim, para apresentar melhor esta situação, alguns resultados foram organizados em histogramas e curvas de frequência acumulada e podem ser visualizados nas Figuras 5.17 a 5.25.

Figura 5. 17 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,02$ m/Seção 1/ $Q = 76$ L_g/h.

Figura 5. 18 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,02$ m/Seção 5/ $Q = 76$ L_g/h.

Figura 5. 19 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,02$ m/Seção 9/ $Q = 76$ L_g/h.

Figura 5. 20 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,52$ m/Seção 1/ $Q = 157$ Lg/h.

Figura 5. 21 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,52$ m/Seção 8/ $Q = 157$ Lg/h.

Figura 5. 22 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,52$ m/Seção 14/ $Q = 157$ L_g/h.

Figura 5. 23 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,92$ m/Seção 1/ $Q = 197$ L_g/h.

Figura 5. 24 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,92$ m/Seção 9/ $Q = 197$ Lg/h.

Figura 5. 25 – Histograma e curva de frequência acumulada dos diâmetros de bolhas de ozônio para $NA = 1,92$ m/Seção 18/ $Q = 197$ Lg/h.

De acordo com os histogramas e curvas de frequência acumulada relativos aos diâmetros de bolhas de ozônio, pode-se observar:

- na Figura 5.17, que 59% dos diâmetros de bolhas de ozônio calculados se encontram no intervalo de 0,483 e 0,709 mm, que é indicado pela maior declividade da curva de frequência acumulada;
- na Figura 5.18, que 41% dos valores calculados se encontram acima de 0,732 mm. A curva de frequência acumulada apresentou comportamento diferente das demais curvas construídas, o número de ocorrência nos intervalos foi crescente com o aumento do diâmetro;
- que a curva da Figura 5.19 apresentou comportamento semelhante ao apresentado na Figura 5.17, e que 27% dos valores medidos estão acima de 0,735 mm;
- na Figura 5.20, que 70% dos diâmetros calculados estão abaixo de 0,783 mm, sendo 35% entre 0,507 e 0,645 mm;
- na Figura 5.21, que a distribuição dos valores dos diâmetros de bolhas de ozônio foi aproximadamente constante para todos os intervalos e que 44% dos valores medidos encontram-se acima de 0,687 mm;
- na Figura 5.22, que 28% dos valores de diâmetros calculados se encontram entre 0,553 e 0,647 mm, maior declividade da curva de distribuição de frequência acumulada;
- na Figura 5.23, que 74% dos valores de diâmetros calculados estão abaixo de 0,709 mm. Nesta figura, observa-se ainda que os diâmetros calculados se concentram nos primeiros intervalos, ou seja, existe influência da pressão, devido ao nível de água, sobre a medida dos diâmetros das bolhas de ozônio;
- que 19% dos valores de diâmetros calculados estão entre 0,263 e 0,468 mm (Figura 5.24) e, comparado aos valores expostos no gráfico da Figura 5.23, os valores dos diâmetros para este ensaio sofreram menor influência da pressão, pois as bolhas foram medidas em uma posição 57 cm acima da base da coluna de ozonização; e
- na Figura 5.25, que 20% dos diâmetros calculados estão entre 0,26 e 0,519 mm, e que 67% de todos os valores está entre 0,519 e 0,907 mm. Neste caso, também pôde ser verificada menor influência do nível de água sobre as bolhas.

5.2.4. Ensaios de desinfecção

Os ensaios de desinfecção foram realizados na Estação de Tratamento de Esgotos do Campus da USP de São Carlos, segundo as características apresentadas na Tabela 4.2 (Item 4.2). As variáveis medidas e determinadas foram: pH, temperatura (T), alcalinidade total (AT), sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), demanda química de oxigênio (DQO), concentração de ozônio residual, concentração de ozônio no *off-gas* e a quantidade de *E. coli* (UFC/100mL). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 5.5 a 5.15 e a análise destes resultados está dividida nos seguintes itens: i) Temperatura, pH e Alcalinidade Total; ii) Remoção de Matéria Orgânica; iii) Inativação de *E. coli*; iv) Balanço de Massa do Ozônio; e v) Influência e Remoção de Sólidos.

Tabela 5. 5 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios A e B do Experimento I.

Variáveis	A (10;10;298) ⁽¹⁾		B (10;10;63)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	6,91	8,02	6,84	7,33
Temperatura (°C)	23,0	23,0	22,0	22,0
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	171	164	176	164
ST (mg/L)	2.570	3.070	2.420	2.480
STF (mg/L)	1.130	0	800	1.170
STV (mg/L)	1.440	3.070	1.620	1.310
SST (mg/L)	310	220	360	110
SSF (mg/L)	20	90	50	0
SSV (mg/L)	290	130	310	110
DQO (mg/L)	154	82	145	111
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	9,0x10 ⁵	2,0x10 ³	1,8x10 ⁵	2,0x10 ³
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,0 ¹⁶		0,0	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾	2,3		0,2	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	7,7		9,8	

¹⁶ Concentração abaixo do limite de detecção.

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbio; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 6 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios C e D do Experimento I.

Variáveis	C (20;10;76) ⁽¹⁾		D (20;10;220)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	7,27	8,02	7,13	8,27
Temperatura (°C)	23,0	23,0	21,0	21,0
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	158	152	253	234
ST (mg/L)	2.950	3.090	2.630	2.580
STF (mg/L)	1.280	1.440	470	960
STV (mg/L)	1.670	1.650	2.160	1.620
SST (mg/L)	300	200	420	72
SSF (mg/L)	40	0	40	11
SSV (mg/L)	360	200	380	61
DQO (mg/L)	178	150	79	49
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1,1x10 ⁶	3,0x10 ²	1,0x10 ⁷	3,0x10 ⁴
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,1		0,0	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)	0,4		7,7	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	19,5		12,3	

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbio; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 7 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios E e F do Experimento I.

Variáveis	E (20;20;298) ⁽¹⁾		F (20;20;63)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	7,00	8,20	7,00	7,40
Temperatura (°C)	17,0	17,0	19,0	19,0
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	122	114	123	111
ST (mg/L)	1.270	860	640	1.060
STF (mg/L)	30	0	0	0
STV (mg/L)	1.240	860	640	1.060
SST (mg/L)	127	53	93	47

Continua

Continuação da Tabela 5.7

Variáveis	E (20;20;298) ⁽¹⁾		F (20;20;63)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
SSF (mg/L)	7	13	7	7
SSV (mg/L)	120	40	86	40
DQO (mg/L)	44	22	66	30
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1,0x10 ⁷	2,0x10 ⁵	4,1x10 ⁵	2,0x10 ¹
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,0		0,1	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)	13,2		5,3	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	6,8		14,7	

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbico; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 8 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios G e H do Experimento I.

Variáveis	G (10;10;45) ⁽¹⁾		H (10;10;129)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	6,75	7,00	6,71	7,47
Temperatura (°C)	19,0	19,0	22,8	22,5
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	187	179	264	257
ST (mg/L)	1.950	1.905	2.980	2.635
STF (mg/L)	820	570	1.775	1.550
STV (mg/L)	1.130	1.335	1.205	1.085
SST (mg/L)	122	66	260	130
SSF (mg/L)	44	16	127	30
SSV (mg/L)	78	50	133	100
DQO (mg/L)	55	22	107	60
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1,4x10 ⁸	7,0x10 ¹	1,4x10 ⁶	2,6x10 ³
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,1		0,0	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)	0,2		0,6	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	9,8		9,4	

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbico; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 9 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios I e J do Experimento I.

Variáveis	I (10;20;37) ⁽¹⁾		J (10;20;232)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	6,69	7,13	6,72	8,04
Temperatura (°C)	21,7	21,0	25,1	25,0
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	237	206	176	172
ST (mg/L)	2.230	2.055	2.810	2.263
STF (mg/L)	595	375	1.470	0
STV (mg/L)	1.635	1.680	1.340	2.263
SST (mg/L)	165	60	470	290
SSF (mg/L)	50	0	40	160
SSV (mg/L)	115	60	430	130
DQO (mg/L)	77	44	135	94
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	6,0x10 ⁶	8,0x10 ¹	3,5x10 ⁶	1,0x10 ⁴
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,0		0,0	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)	0,1		2,7	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	9,9		7,2	

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbio; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 10 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios K e L do Experimento I.

Variáveis	K (20;10;67) ⁽¹⁾		L (20;10;157)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	6,69	7,58	6,84	7,53
Temperatura (°C)	21,2	20,6	17,9	18,7
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	192	179	227	206
ST (mg/L)	2.035	1.835	2.495	2.150
STF (mg/L)	1.045	900	0	0
STV (mg/L)	990	935	2.495	2.150
SST (mg/L)	160	25	240	115
SSF (mg/L)	30	0	0	20
SSV (mg/L)	130	25	25	95
DQO (mg/L)	56	26	115	62
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1,55x10 ⁶	1,00x10 ⁰	1,6x10 ⁶	6,5x10 ¹
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,0		0,1	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)	0,3		5,0	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	19,7		15,0	

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbio; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de

ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 11 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios G' e H' do Experimento I.

Variáveis	G' (20;20;45) ⁽¹⁾		H' (20;20;129)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	6,67	7,15	6,79	7,58
Temperatura (°C)	19,6	21,2	21,1	20,1
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	218	209	217	204
ST (mg/L)	4.610	3.655	5.615	4.490
STF (mg/L)	2.370	2.260	1.970	1.775
STV (mg/L)	2.240	1.395	3.645	2.715
SST (mg/L)	125	20	160	51
SSF (mg/L)	20	0	28	8
SSV (mg/L)	105	20	133	43
DQO (mg/L)	85	47	86	47
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	9x10 ⁵	1,85x10 ²	4,5x10 ⁶	5x10 ²
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)		0,0		0,0
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)		0,2		10,4
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)		19,7		9,6

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbico; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 12 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios M e N do Experimento I.

Variáveis	M (10;10;68) ⁽¹⁾		N (10;10;197)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	6,89	6,95	6,7	7,55
Temperatura (°C)	23,6	23,7	23,4	23,3
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	197	193	189	182
ST (mg/L)	1.480	1.140	1.560	1.240
STF (mg/L)	0	0	640	0
STV (mg/L)	1.480	1.140	920	1.240
SST (mg/L)	55	77	105	75
SSF (mg/L)	0	0	0	0
SSV (mg/L)	55	77	105	75
DQO (mg/L)	99	60	86	53

Continua

Continuação da Tabela 5.12

Variáveis	M (10;10;68) ⁽¹⁾		N (10;10;197)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	3,1x10 ⁶	1x10 ²	1x10 ⁶	2,5x10 ²
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,0		0,1	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)	0,0		3,1	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	10,0		6,9	

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbio; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 13 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios O e P do Experimento I.

Variáveis	O (10;20;56) ⁽¹⁾		P (10;20;284)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	6,7	7,13	6,67	8,08
Temperatura (°C)	23,7	24,3	24,5	27,1
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	189	185	189	184
ST (mg/L)	1.030	1.320	1.060	920
STF (mg/L)	0	0	0	0
STV (mg/L)	1.030	1.320	1.060	920
SST (mg/L)	180	34	189	49
SSF (mg/L)	5	0	11	18
SSV (mg/L)	175	34	178	32
DQO (mg/L)	108	52	104	56
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1x10 ⁶	1x10 ¹	1x10 ⁶	7x10 ²
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,1		0,0	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)	0,6		2,6	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	9,3		7,4	

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbio; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 14 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios Q e R do Experimento I.

Variáveis	Q (20;10;106) ⁽¹⁾		R (20;10;239)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	6,61	7,18	6,73	7,64
Temperatura (°C)	25,1	25,2	24,8	25,1
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	237	228	244	229
ST (mg/L)	2.617	2.917	2.967	3.800
STF (mg/L)	0	0	1.133	0
STV (mg/L)	2.617	2.917	1.833	3.800
SST (mg/L)	225	80	230	125
SSF (mg/L)	35	29	30	0
SSV (mg/L)	190	60	200	125
DQO (mg/L)	138	86	134	89
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1x10 ⁶	7x10 ¹	3x10 ⁶	3,2x10 ³
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,1		0,0	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)	3,1		5,8	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	16,8		14,1	

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbico; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 15 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios M' e N' do Experimento I.

Variáveis	M' (20;20;68) ⁽¹⁾		N' (20;20;197)	
	EA ⁽²⁾	EO ⁽³⁾	EA	EO
pH	6,69	7,24	6,75	7,85
Temperatura (°C)	25,4	25,7	25,8	26,5
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	254	236	252	232
ST (mg/L)	3.967	3.233	4.483	3.717
STF (mg/L)	0	0	0	33
STV (mg/L)	3.967	3.233	4.483	3.683
SST (mg/L)	250	105	250	95
SSF (mg/L)	35	0	5	5
SSV (mg/L)	215	105	245	90
DQO (mg/L)	138	91	134	81
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1,7x10 ⁶	1x10 ²	5,0x10 ⁶	1,2x10 ³
[O ₃] _R ⁽⁴⁾ (mgO ₃ /L)	0,1		0,0	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽⁵⁾ (mgO ₃ /L)	1,6		9,8	
C ⁽⁶⁾ (mgO ₃ /L)	18,3		10,2	

Notas: (1) dosagem de ozônio aplicado (mg/L), tempo de contato (min) e vazão de ozônio (L_g/h); (2) efluente anaeróbio; (3) efluente ozonizado; (4) concentração de ozônio residual; (5) concentração de ozônio no *off-gas*; (6) concentração de ozônio consumido.

5.2.4.1. Temperatura, pH e alcalinidade total

Os valores de temperatura e pH foram medidos *in loco*, logo após os ensaios de desinfecção, enquanto a alcalinidade total foi determinada no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP.

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 5.5 a 5.15, a temperatura medida esteve entre 17°C e 25,8°C para o efluente anaeróbio e entre 17°C e 25,7°C para o efluente ozonizado. Nenhuma variação significativa foi observada durante os ensaios, ou seja, que interferisse nas características do ensaio.

Porém, com relação ao pH e à alcalinidade total, foi observado aumento para a primeira variável e pequeno decréscimo para a segunda. Resultados semelhantes aos desta pesquisa têm sido encontrados em outras desenvolvidas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, como exemplo Costa (2003), mas ainda sem uma explicação definitiva. Leva-se a crer que o aumento do pH ocorreu devido ao *stripping* do CO₂, processo que leva à diminuição da concentração de H⁺, sem no entanto alterar a alcalinidade. Este processo pode ser explicado pela Equações 59 e 60.

Com o *stripping* do CO₂, diminui a concentração de ácido carbônico, que é um ácido fraco, e conseqüentemente a sua dissociação em H⁺ e íon bicarbonato.

5.2.4.2. Remoção de matéria orgânica

A remoção de matéria orgânica foi avaliada em termos de demanda química de oxigênio (DQO) e os resultados obtidos nos ensaios descritos no Experimento I estão apresentados na Tabela 5.16 e na Figura 5.26.

Tabela 5. 16 – Variações dos valores de DQO, eficiências de remoção e DQO removida nos ensaios do Experimento I.

NA (volume) ⁽¹⁾	Ensaio (mg/L;min;L _g /h) ⁽²⁾	DQO (mg/L)		Eficiência ⁽⁵⁾ (%)	DQO _R ⁽⁶⁾ (mg)
		EA ⁽³⁾	EO ⁽⁴⁾		
1,02m (8 L)	A(10;10;298)	154	82	46,5	573
	B(10;10;63)	145	111	23,4	272
	C(20;10;76)	178	150	16	228
	D(20;10;220)	79	49	38,1	242
	E(20;20;298)	44	22	49,3	175
	F(20;20;63)	66	30	55,1	292
1,52m (12 L)	G(10;10;45)	55	22	59,9	396
	H(10;10;129)	107	60	44,3	564
	I(10;20;37)	77	44	43,7	402
	J(10;20;232)	135	94	30,4	490
	K(20;10;67)	56	26	54	362
	L(20;10;157)	115	62	46	633
	G'(20;20;45)	85	47	44,6	451
	H'(20;20;129)	86	47	45,8	470
1,92m (15 L)	M(10;10;68)	99	60	39,1	584
	N(10;10;197)	86	53	37,9	491
	O(10;20;56)	108	52	52,1	847
	P(10;20;284)	104	56	46,4	728
	Q(20;10;106)	138	86	37,9	792
	R(20;10;239)	134	89	33,8	682
	M'(20;20;68)	138	91	34,6	721
	N'(20;20;197)	134	81	39,6	796

Notas: (1) volume de efluente ozonizado; (2) dosagem de ozônio aplicado, tempo de contato, vazão de ozônio; (3) efluente anaeróbico; (4) efluente ozonizado; (5) Equação 42; (6) DQO removida: Equação 43.

Figura 5. 26 – Variações dos valores de DQO do esgoto nos ensaios do Experimento I.

Acredita-se que parte desta remoção de DQO ocorreu devido ao *stripping* de gases orgânicos, embora não se saiba o quanto pertença a esta parcela. Assim, entende-se por DQO removida como a matéria orgânica que foi removida durante todo o ensaio de ozonização, seja tanto por oxidação do ozônio como por *stripping*. Além disso, não se dispunha de condições técnicas para coletar e analisar os gases durante a execução dos ensaios.

A partir destes resultados, pode-se fazer três tipos de comparação: i) entre os ensaios com dosagem de ozônio aplicado e tempo de contato iguais e diferentes vazões aplicadas de ozônio, por exemplo: ensaios A e B, C e D e assim por diante; ii) entre ensaios com mesma dose de ozônio e diferentes tempos de contato, por exemplo: ensaios D e F, M e O, M e P, N e O e N e P; e iii) entre ensaios com mesmo tempo de contato e dosagens de ozônio diferentes, por exemplo: G e K e G e L.

Em termos de remoção de DQO, verificou-se tendência de melhores resultados para os ensaios realizados com vazões mais baixas, dentre os pares de mesmas características (dosagem de ozônio aplicado e tempo de contato). Por exemplo: os ensaios I (37 L_g/h) e J (232 L_g/h) com remoções respectivamente iguais a 43,7% e 30,4%. Isto se deve ao fato de que quanto menores as vazões de ozônio, menores serão

os diâmetros e, conseqüentemente menores as velocidades das bolhas de ozônio conforme caracterização realizada nesta tese e exposta em itens anteriores. As bolhas com menores velocidades percorrem a distância entre a saída do difusor e o topo da coluna de ozonização em maior tempo, e, assim, tem-se maior contato entre estas bolhas e o meio líquido, melhorando-se a transferência de ozônio para o meio líquido.

Para os ensaios com dosagens de ozônio iguais e tempos de contato diferentes era esperado que quanto maior fosse este tempo, melhores seriam os resultados esperados, fato este observado no par de ensaios D e F, cujos valores da DQO do efluente anaeróbio – não ozonizado – medidos foram próximos. A eficiência na remoção de DQO passou de 38,1% para 55,1% dobrando-se o tempo de contato, e a massa de DQO removida subiu de 242 mg para 292 mg. O mesmo tipo de comparação pode ser feita entre os ensaios M e O. Com o aumento de 10 minutos no tempo de contato, a remoção de DQO subiu de 584 mg para 847 mg. Vale destacar que os valores da DQO no efluente anaeróbio e da vazão de ozônio são próximos para ambos os ensaios.

No terceiro tipo de comparação, para os ensaios com mesmo tempo de contato e dosagem de ozônio aplicado de um igual ao dobro da dosagem do outro, as eficiências de remoção de DQO deveriam ser maiores para o ensaio de maior dose, uma vez que se aumenta a massa de ozônio no mesmo volume de efluente. Porém, isto nem sempre ocorreu nos ensaios realizados no Experimento I, conforme podem ser observados os resultados dos pares de ensaios A e D, B e C, G e K e H e L (Tabela 5.16). Resultados semelhantes foram encontrados por Gadotti (2003), quando a dosagem de ozônio aplicado subiu de 10 mg/L para 20 mg/L e o tempo de contato foi mantido em 10 minutos, a eficiência na remoção de DQO caiu de 30,8% para 16,4%.

Análise a partir de um planejamento fatorial 2^2 – dois fatores e dois níveis – pôde ser feita, segundo metodologia descrita em Barros Neto et al. (2002), para verificar a interação entre as variáveis de projeto dosagem de ozônio aplicado e tempo de contato quanto à remoção de DQO. Para isso foram escolhidos os resultados dos ensaios M, O, Q e M' (Tabela 5.16).

O efeito do tempo de contato sobre a dosagem de ozônio aplicado pôde ser verificado: quando se aplicou dose de 10 mg/L e aumentou o tempo de contato de 10 para 20 minutos, a eficiência na remoção de DQO subiu de 39,1% para 52,1%, ou seja

uma variação de 13%; e quando a dosagem de ozônio aplicado foi de 20 mg/L e o tempo de contato teve a mesma variação, a eficiência na remoção de DQO subiu de 37,9% para 39,6%, correspondendo a uma variação de 1,7%.

Para avaliar o efeito da dosagem de ozônio aplicado sobre o tempo de contato, o método utilizado foi o mesmo: quando o tempo de contato foi de 10 minutos e a dosagem de ozônio subiu de 10 mg/L para 20 mg/L, a remoção de DQO sofreu um decréscimo de -1,2%, passando de 39,1% para 37,9%; e, quando o tempo de contato foi de 20 minutos e a dose de ozônio passou de 10 para 20 mg/L, o decréscimo foi ainda maior, -12,5%.

Com esta análise pôde-se verificar que: i) os resultados de remoção de DQO dos ensaios realizados com tempo de contato de 20 minutos e dosagem de ozônio aplicado de 20 mg/L não atenderam as expectativas por melhores eficiências – visto o decréscimo de -12,5%; ii) a variação de um parâmetro altera o comportamento do outro, ou seja, eles interagem; e iii) o aumento na dose de ozônio aplicado deve ser preterido, devendo-se aumentar o tempo de contato para se obter melhores eficiência de remoção de DQO.

5.2.4.3. Inativação de *Escherichia coli*

Os resultados da inativação de *Escherichia coli*, do produto Ct e da massa de ozônio consumido para inativar 90% (1 log) de *E. coli* estão apresentados na Tabela 5.17, e representados na Figura 5.27.

Tabela 5. 17 – Inativação de *E. coli* nos ensaios do Experimento I.

NA (volume) ⁽¹⁾	Ensaio	Inativação	Ct ⁽⁴⁾	M _{C90} ⁽⁵⁾
	(mg/L;min;L _g /h) ⁽²⁾	log ⁽³⁾	(mg.min/L)	(mg)
1,02m (8 L)	A(10;10;298)	2,7	38	55
	B(10;10;63)	2,0	49	72
	C(20;10;76)	3,6	98	141
	D(20;10;220)	2,5	62	89
	E(20;20;298)	1,7	68	50
	F(20;20;63)	4,3	147	106
1,52m (12 L)	G(10;10;45)	6,3	49	105
	H(10;10;129)	2,7	47	101
	I(10;20;37)	4,9	99	107
	J(10;20;232)	2,5	72	78
	K(20;10;67)	6,2	98	211
	L(20;10;157)	4,4	75	161
	G'(20;20;45)	3,7	197	212
	H'(20;20;129)	4,0	96	103
1,92m (15 L)	M(10;10;68)	4,5	50	135
	N(10;10;197)	3,6	34	94
	O(10;20;56)	5,0	93	127
	P(10;20;284)	3,2	74	100
	Q(20;10;106)	4,2	84	228
	R(20;10;239)	3,0	71	192
	M'(20;20;68)	4,2	183	249
	N'(20;20;197)	3,6	102	138

Notas: (1) volume de efluente ozonizado; (2) dosagem de ozônio aplicado, tempo de contato, vazão de ozônio; (3) Equação 46; (4) Equação 48; (5) Equação 47: massa de ozônio consumido para inativar 90% de *E. coli*.

Figura 5. 27 – Inativação de *E. coli* nos ensaios do Experimento I.

Algumas observações devem ser feitas quanto a estes resultados: o termo Ct – Equação 48 – deve ser agregado ao valor de eficiência de inativação, uma vez que ele pode ser associado a gastos com o processo de ozonização. Assim, entende-se que para eficiências iguais, o menor valor de Ct torna as características do ensaio associado a ele economicamente mais viável. Além disso, ele pode ser usado na comparação entre diferentes desinfetantes e microrganismos indicadores.

Uma segunda observação seria a respeito da massa de ozônio consumido para inativar 90% (1 log) de *E. coli* – Equação 47 –, que foi utilizada nesta pesquisa com a finalidade de comparar as resistências dos microrganismos indicadores à ação do ozônio

A redução na concentração de *Escherichia coli* variou de 1,7 log (ensaio E, Ct = 68 mg.min/L) para 6,3 log (ensaio G, Ct = 49 mg.min/L). Este baixo valor de inativação para o ensaio E, quando comparado aos demais ensaios, pode ter ocorrido devido à alta concentração inicial de *E. coli* (1×10^7 UFC/100 mL), ao baixo nível de água adotado (1,02 m) e à alta vazão aplicada de ozônio (298 L_g/h), que implicam em tempos de percursos curtos devido à alta velocidade das bolhas de ozônio, reduzindo o contato entre as bolhas de ozônio e o meio líquido.

Os ensaios mais eficientes na inativação de *E. coli* foram aqueles realizados com menor vazão, quando se comparam os ensaios de mesmas características (dosagem de ozônio aplicado e tempo de contato), exceção feita aos pares A e B e G' e H'. Os possíveis motivos para isso foram citados anteriormente: quanto menor a vazão de ozônio, menores serão os diâmetros das bolhas e as suas velocidades ascensionais, o que aumenta o contato entre as bolhas e o meio líquido beneficiando a transferência de ozônio do meio gasoso para o meio líquido.

Mantendo-se a dosagem igual a 10 mg/L e o tempo de contato passando de 10 para 20 minutos, os resultados tiveram uma significativa melhora, conforme pode ser observado comparando-se os ensaios H e I e M e O (Tabela 5.17). No primeiro par, a eficiência aumentou de 2,7 log para 4,9 log, enquanto no segundo a eficiência subiu de 4,5 log para 5 log. Vale salientar que os pares de ensaio têm características semelhantes (Tabelas 5.8, 5.9, 5.12 e 5.13).

Quando o tempo de contato foi mantido em 10 minutos e a dosagem de ozônio aplicado passar de 10 para 20 mg/L, a tendência foi de os resultados de inativação de *E. coli* melhorarem, oposto ao observado na remoção de DQO. Por exemplo, comparando-se os ensaios B e C, o valor da inativação passou de 2 log para 3,6 log; entre os ensaios H e L, a inativação de *E. coli* passou de 2,7 log a 4,4 log; e entre os ensaios N e Q, a inativação de *E. coli* passou de 3,6 log para 4,2 log, neste caso também influenciada pela redução da vazão de ozônio de 197 L_g/h para 106 L_g/h.

A interação entre a dosagem de ozônio aplicado e o tempo de contato também foi verificada pelo método de planejamento fatorial 2^2 – dois fatores e dois níveis – segundo metodologia descrita por Barros Neto et al. (2002), semelhante à análise feita no item 5.2.4.2 a respeito da remoção de DQO. Os ensaios escolhidos para tal estudo também foram o M, O, Q e M' (Tabela 5.17).

Primeiro foi avaliada a influência do tempo de contato sobre a dosagem de ozônio aplicado. Mantendo a dosagem igual a 10 mg/L e passando o tempo de contato de 10 minutos para 20 minutos, a inativação de *E. coli* aumentou de 4,5 log para 5 log, correspondendo a uma variação positiva de 0,5 log. Mantendo-se a dosagem de ozônio igual a 20 mg/L e aumentando o tempo de contato de 10 minutos para 20 minutos, a inativação de *E. coli* se manteve constante.

A influência da dosagem de ozônio aplicado sobre o tempo de contato foi realizada mantendo-se este igual a 10 minutos e dobrando-se a dosagem de 10 mg/L para 20 mg/L. Assim, a inativação de *E. coli* caiu de 4,5 log para 4,2 log, um decréscimo de 0,3 log. Depois manteve-se o tempo de contato igual a 20 minutos e variou-se a dosagem de 10 mg/L para 20 mg/L, o que resultou em decréscimo de 0,8 log na inativação de *E. coli*, que passou de 5 log para 4,2 log.

Do ponto de vista da Saúde Pública, a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000) recomenda que efluentes com concentrações de coliformes fecais menores ou iguais a 1.000/100mL podem ser reutilizados para irrigação irrestrita, desde que também estejam de acordo com os demais parâmetros. Nesta tese, este parâmetro foi atingido nos ensaios C (300 UFC/100 mL), F (20 UFC/100 mL), G (70 UFC/100 mL), I (80 UFC/100 mL), K (1 UFC/100 mL), L (65 UFC/100 mL), G' (190 UFC/100 mL), H' (500 UFC/100 mL), M (100 UFC/100 mL), N (250 UFC/100 mL), O (10 UFC/100 mL), P (700 UFC/100 mL), Q (70 UFC/100 mL) e M' (100 UFC/100 mL).

Os resultados de inativação de *E. coli* do Experimento I podem ser relacionados às velocidades e concentrações das bolhas de ozônio, conforme pode ser observado nas Figuras 5.28 e 5.29.

Figura 5. 28 – Relação entre eficiência de inativação de *E. coli* e concentração de bolhas de ozônio.

Figura 5. 29 – Relação entre eficiência de inativação de *E. coli* e velocidade média das bolhas de ozônio.

Os valores de inativação de *E. coli* apresentaram comportamento semelhante quando correlacionados aos valores medidos de concentração e velocidade das bolhas de ozônio: o aumento da velocidade ou concentração de bolhas tende a diminuir a eficiência de inativação de *E. coli* nas condições em que foram realizados os ensaios.

5.2.4.4. Balanço de massa do ozônio dissolvido

Os resultados das concentrações de ozônio residual, concentração de *off-gas* e o balanço de massa do ozônio descrito no item 4.5.4 estão apresentados na Tabela 5.18. O balanço de massa do ozônio é necessário para se determinar a quantidade de ozônio consumido durante o ensaio de ozonização e, então, comparar estes resultados com a remoção de DQO e inativação *E. coli*. O balanço de massa está ilustrado na Figura 5.30.

Tabela 5. 18 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento I.

NA (volume) ⁽¹⁾	Ensaio (mg/L;min;L _g /h) ⁽²⁾	[O ₃] _R ⁽³⁾ (mg/L)	M _A ⁽⁴⁾ (mg)	M _O ⁽⁵⁾ (mg)	M _T ⁽⁶⁾ (mg)	M _R ⁽⁷⁾ (mg)	M _C ⁽⁸⁾ (mg)	%
1,02m (8 L)	A(10;10;298)	0,0 ¹⁷	80	19	61	0	61	76,7
	B(10;10;63)	0,0	80	1	79	0	79	98,2
	C(20;10;76)	0,1	160	4	157	0	156	97,5
	D(20;10;220)	0,0	160	62	99	0	99	61,6
	E(20;20;298)	0,0	160	106	54	0	54	33,8
	F(20;20;63)	0,1	160	42	118	1	117	73,3
1,52m (12 L)	G(10;10;45)	0,1	119	2	117	1	117	97,6
	H(10;10;129)	0,0	119	7	112	0	112	93,6
	I(10;20;37)	0,0	119	1	119	0	119	99,3
	J(10;20;232)	0,1	119	33	87	1	86	72,2
	K(20;10;67)	0,0	239	4	235	0	235	98,4
	L(20;10;157)	0,1	239	60	179	1	179	74,8
	G'(20;20;45)	0,0	239	3	236	0	236	98,7
	H'(20;20;129)	0,0	239	124	115	0	115	48,1
1,92m (15 L)	M(10;10;68)	0,0	151	0	151	0	150	99,7
	N(10;10;197)	0,1	151	46	105	1	104	68,9
	O(10;20;56)	0,1	151	9	142	1	141	93,3
	P(10;20;284)	0,0	151	39	111	0	111	73,6
	Q(20;10;106)	0,1	302	47	254	1	253	84,0
	R(20;10;239)	0,0	302	88	214	1	213	70,6
	M'(20;20;68)	0,1	302	24	277	1	277	91,7
	N'(20;20;197)	0,0	302	148	154	1	153	50,8

Notas: (1) volume do efluente ozonizado; (2) dosagem de ozônio aplicado, tempo de contato e vazão de ozônio; (3) ozônio residual; (4) massa aplicada; (5) massa no *off-gas*; (6) massa transferida; (7) massa residual; (8) massa consumida.

¹⁷ Concentração abaixo do limite de detecção.

Figura 5. 30 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento I.

Conforme esperado, as concentrações de ozônio residual foram baixas e não superiores a 0,1 mg/L, e as maiores quantidades de massa de ozônio consumido ocorreram para os ensaios com vazões de ozônio mais baixas. Os valores percentuais de massa de ozônio consumido variaram entre 33,78% (ensaio E) e 99,66% (ensaio M). O valor para o ensaio E, aproximadamente três vezes menor que o do outro ensaio, ocorreu devido: a alta vazão de ozônio aplicada de 298 L_g/h, a qual está relacionada a altas concentrações, diâmetros e velocidades e a tempos reduzidos de exposição das bolhas de ozônio ao meio líquido, e ao baixo nível de água utilizado. Com isso, a inativação de *E. coli* deste ensaio foi baixa.

Os resultados do balanço de massa do ozônio foram satisfatórios e isso ocorreu, provavelmente, devido às características hidrodinâmicas e físicas da coluna de ozonização, bem como ao difusor poroso que distribuiu uniformemente as bolhas ao longo da altura da coluna de ozonização, conforme pôde ser observado nos ensaios com a sonda de cézio-137 na determinação das concentrações de bolhas de ozônio.

Costa (2003) realizou ensaios de ozonização para oxidação de matéria orgânica com tempos de contato e dosagens de ozônio aplicado respectivamente de: 5 minutos e 5 mg/L, 5 minutos e 20 mg/L e 10 minutos e 20 mg/L. As porcentagens de ozônio

consumido foram de 95,83%, 33,91% e 8,07 %, este último bem inferior aos resultados dos ensaios I, J, O, P de características semelhantes.

Relativo à massa de ozônio para inativar 90% de *E. coli*, verificou-se que este valor variou de 50 a 249 mg de O_3 e que ela foi maior para os ensaios com dosagem de ozônio aplicado de 20 mg/L. Vale salientar que nem toda essa massa de ozônio consumido foi direcionada para inativação de *E. coli*, como também para oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos.

Semelhante ao observado nos gráficos das Figuras 5.28 e 5.29, relativos às relações entre inativação de *E. coli* e concentração e velocidade das bolhas de ozônio, o consumo de ozônio tendeu a diminuir com o aumento da velocidade e concentração das bolhas de ozônio (Figuras 5.31 e 5.32). É sabido que o aumento da velocidade e concentração das bolhas de ozônio está associado ao aumento das vazões aplicadas de ozônio e, de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de desinfecção, isso leva a queda de eficiências e de transferência de ozônio.

Figura 5. 31 – Relação entre concentração de ozônio consumido e concentração de bolhas de ozônio.

Figura 5. 32 – Relação entre concentração de ozônio consumido e velocidade das bolhas de ozônio.

5.2.4.5. Interferência de sólidos

Efluentes líquidos de reatores anaeróbios são caracterizados por apresentarem altas concentrações de sólidos em suspensão, o que é maléfico para sistemas de desinfecção, pois os microrganismos aderidos a estes sólidos não são afetados pela ação bactericida do desinfetante. Além disso, a presença destes sólidos aumenta a demanda de ozônio o que pode tornar este processo oneroso e, provavelmente, economicamente inviável. O efluente anaeróbio apresentou elevados valores de sólidos totais e suspensos totais variando, respectivamente, de 640 a 5.615 mg/L e de 55 a 470 mg/L (Tabelas 5.5 a 5.15). Isto pode ser ilustrado pelos resultados do ensaio J: baixa eficiência na inativação de *E. coli* – concentração de *E. coli* no efluente ozonizado de 1×10^4 UFC/100mL –; taxa de transferência de ozônio de 72,71%; e concentração de sólidos suspensos totais de 470 mg/L. A Figura 5.33 apresenta os resultados para remoção de sólidos suspensos totais.

Figura 5. 33 – Variações dos valores de sólidos suspensos totais nos ensaios do Experimento I.

5.3. Resultados do Experimento II

Os ensaios realizados no Experimento II foram divididos em dois grupos segundo a dosagem de ozônio aplicado: um com aplicação de 10 mg/L (150 mg O₃) e outro com aplicação de 20 mg/L (300 mg O₃). Os tempos de contato adotados foram de 5, 10, 15 e 20 minutos, e, para cada par dosagem e tempo de contato, foram realizados dois ensaios com vazões de ozônio diferentes. Os ensaios foram feitos em batelada, na Estação de Tratamento de Esgotos do Campus da USP de São Carlos, e suas características foram apresentadas na Tabela 4.3 do Capítulo 4.

O efluente utilizado foi proveniente do reator UASB que tratava esgoto sanitário do próprio Campus. As variáveis medidas foram: temperatura (T), pH, alcalinidade total (AT), turbidez, DQO, sólidos totais (ST, STF e STV) e sólidos suspensos (SST, SSF e SSV), *E. coli*, colifagos e *Clostridium perfringens*.

Os resultados do Experimento II foram analisados segundo a seguinte ordem: i) Temperatura, pH e Alcalinidade Total, ii) Remoção de Matéria Orgânica; ii) Inativação

de Microrganismos Indicadores; iii) Balanço de Massa do Ozônio e iv) Interferência de Sólidos. As Tabelas 5.19 a 5.27 apresentam estes resultados.

Tabela 5. 19 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios A1 (238 L_g/h) e A2 (105 L_g/h), realizados com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 5 minutos.

Variáveis	A1		A2	
	EA	EO	EA	EO
pH	6,61	7,31	6,65	7,02
T (°C)	24,3	21,0	25,9	25,6
AT (mgCaCO ₃ /L)	196	193	225	204
Turbidez (NTU)	71	20	98	33
ST (mg/L)	2.570	2.460	3.530	3.500
STF (mg/L)	210	280	1.900	1.320
STV (mg/L)	2.360	2.180	1.630	2.180
SST (mg/L)	230	113	160	50
SSF (mg/L)	200	93	10	0
SSV (mg/L)	30	20	150	50
DQO (mg/L)	103	74	135	114
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	3,0x10 ⁵	7,0x10 ⁴	1,4x10 ⁶	3,0x10 ⁴
Colifagos (UFP/100mL)	2,6x10 ⁴	5,5x10 ³	1,6x10 ⁴	1,7x10 ³
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	1,1x10 ³	9,0x10 ²	2,2x10 ⁴	8,0x10 ³
[O ₃] _R ⁽¹⁾ (mg O ₃ /L)	0,1		0,1	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽²⁾ (mg O ₃ /L)	1,5		1,4	
C ⁽³⁾ (mg O ₃ /L)	8,4		8,5	

Notas: (1) concentração de ozônio residual; (2) concentração de ozônio no *off-gas*; (3) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 20 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios A3 (195 L_g/h) e A4 (68 L_g/h), realizados com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 10 minutos.

Variáveis	A3		A4	
	EA	EO	EA	EO
pH	6,78	7,53	6,88	6,99
T (°C)	24,3	24,3	23,9	23,9
AT (mgCaCO ₃ /L)	186	176	182	169
Turbidez (NTU)	74	15	79	19
ST (mg/L)	3.130	1.650	3.290	1.630
STF (mg/L)	1.170	0	580	0
STV (mg/L)	1.960	1.960	2.710	1.630

Continua

Continuação da Tabela 5.20

Variáveis	A3		A4	
	EA	EO	EA	EO
SST (mg/L)	310	60	190	20
SSF (mg/L)	20	27	0	0
SSV (mg/L)	290	33	190	20
DQO (mg/L)	123	56	126	69
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	2,0x10 ⁶	3,0x10 ⁴	1,0x10 ⁶	4,6x10 ²
Colifagos (UFP/100mL)	7,5x10 ³	1,5x10 ²	7,5x10 ³	5,0x10 ¹
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	5,0x10 ³	2,3x10 ³	8,0x10 ³	1,7x10 ³
[O ₃] _R ⁽¹⁾ (mg O ₃ /L)		0,0		0,1
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽²⁾ (mg O ₃ /L)		2,2		0,4
C ⁽³⁾ (mg O ₃ /L)		7,8		9,5

Notas: (1) concentração de ozônio residual; (2) concentração de ozônio no *off-gas*; (3) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 21 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios A5 (94 L_g/h) e A6 (32 L_g/h), realizados com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 15 minutos.

Variáveis	A5		A6	
	EA	EO	EA	EO
pH	6,74	7,34	6,57	6,73
T (°C)	21,4	21,1	25,9	25,8
AT (mgCaCO ₃ /L)	205	189	238	212
Turbidez (NTU)	73	15	98	46
ST (mg/L)	2.510	1.680	3.970	3.370
STF (mg/L)	550	330	980	1.400
STV (mg/L)	1.960	1.350	2.990	1.970
SST (mg/L)	340	93	190	100
SSF (mg/L)	150	13	20	15
SSV (mg/L)	190	80	170	85
DQO (mg/L)	109	65	139	111
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1,0x10 ⁵	1,0x10 ³	1,6x10 ⁶	5,0x10 ³
Colifagos (UFP/100mL)	3,0x10 ⁴	2,0x10 ¹	1,6x10 ⁴	5,0x10 ³
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	3,0x10 ³	3,0x10 ²	8,0x10 ³	3,0x10 ³
[O ₃] _R ⁽¹⁾ (mg O ₃ /L)		0,1		0,0
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽²⁾ (mg O ₃ /L)		3,1		0,0
C ⁽³⁾ (mg O ₃ /L)		6,8		10,0

Notas: (1) concentração de ozônio residual; (2) concentração de ozônio no *off-gas*; (3) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 22 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto no ensaio A7 (56 L_g/h), realizado com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 20 minutos.

Variáveis	EA (t0)	t5	t10	t15	EO (t20)
pH	6,98	7,07	7,19	7,13	7,12
T (°C)	22,1	22,0	22,8	22,9	23,0
AT (mgCaCO ₃ /L)	150	141	141	128	124
Turbidez (NTU)	16	10	6	5	5
ST (mg/L)	1.410	NR	NR	NR	1.690
STF (mg/L)	0	NR	NR	NR	0
STV (mg/L)	1.410	NR	NR	NR	1.690
SST (mg/L)	327	NR	NR	NR	47
SSF (mg/L)	0	NR	NR	NR	20
SSV (mg/L)	327	NR	NR	NR	27
DQO (mg/L)	105	69	62	69	56
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	2,0x10 ⁶	9,0x10 ⁴	2,0x10 ³	3,0x10 ¹	6,0x10 ¹
Colifagos (UFP/100mL)	8,5x10 ³	2,0x10 ³	5,0x10 ¹	ND	ND
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	7,0x10 ³	NR	NR	NR	1,3x10 ²
[O ₃] _R ⁽¹⁾ (mg O ₃ /L)	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽²⁾ (mg O ₃ /L)			2,0		
C ⁽³⁾ (mg O ₃ /L)			8,0		

Notas: (1) concentração de ozônio residual; (2) concentração de ozônio no *off-gas*; (3) concentração de ozônio consumido; NR: não realizado; ND: não detectado.

Tabela 5. 23 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto no ensaio A8 (283 L_g/h), realizado com dosagem de ozônio aplicado de 10 mg/L e tempo de contato de 20 minutos.

Variáveis	EA (t0)	t5	t10	t15	t20
pH	6,87	7,65	7,95	8,07	8,15
T (°C)	24,7	24,9	24,7	24,7	24,7
AT (mgCaCO ₃ /L)	113	111	106	108	104
Turbidez (NTU)	19	13	10	8	6
ST (mg/L)	1.540	NR	NR	NR	3.610
STF (mg/L)	0	NR	NR	NR	0
STV (mg/L)	1.540	NR	NR	NR	3.610
SST (mg/L)	167	NR	NR	NR	53
SSF (mg/L)	0	NR	NR	NR	0
SSV (mg/L)	167	NR	NR	NR	53
DQO (mg/L)	79	64	54	51	55
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	4,0x10 ⁶	9,6x10 ⁵	2,3x10 ⁴	1,0x10 ³	7,0x10 ²
Colifagos (UFP/100mL)	5,6x10 ³	3,7x10 ³	1,4x10 ²	ND	ND

Continua

Continuação da Tabela 5.23

Variáveis	EA (t0)	t5	t10	t15	t20
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	$2,2 \times 10^3$	NR	NR	NR	$1,7 \times 10^3$
$[O_3]_R^{(1)}$ (mg O_3 /L)	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
$[O_3]_{OFF-GAS}^{(2)}$ (mg O_3 /L)			4,9		
$C^{(3)}$ (mg O_3 /L)			5,0		

Notas: (1) concentração de ozônio residual; (2) concentração de ozônio no *off-gas*; (3) concentração de ozônio consumido; NR: não realizado; ND: não detectado.

Tabela 5. 24 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios B1 (238 L_g/h) e B2 (105 L_g/h), realizado com dosagem de ozônio aplicado de 20 mg/L e tempo de contato de 10 minutos.

Variáveis	B1		B2	
	EA	EO	EA	EO
pH	6,95	7,70	6,59	7,04
T (°C)	23,9	23,8	26,2	26,1
AT (mgCaCO ₃ /L)	182	167	219	208
Turbidez (NTU)	79	12	93	28
ST (mg/L)	2.890	2.500	3.480	2.970
STF (mg/L)	0	950	1.250	1.700
STV (mg/L)	2.890	1.550	2.230	1.270
SST (mg/L)	140	20	100	55
SSF (mg/L)	20	0	20	5
SSV (mg/L)	120	20	80	50
DQO (mg/L)	116	57	137	88
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	$2,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^3$	$2,0 \times 10^6$	$1,1 \times 10^2$
Colifagos (UFP/100mL)	$1,1 \times 10^4$	$1,0 \times 10^1$	$1,4 \times 10^4$	ND
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	$5,0 \times 10^3$	$4,0 \times 10^2$	$2,2 \times 10^4$	$8,0 \times 10^2$
$[O_3]_R^{(1)}$ (mg O_3 /L)		0,0		0,1
$[O_3]_{OFF-GAS}^{(2)}$ (mg O_3 /L)		4,8		4,8
$C^{(3)}$ (mg O_3 /L)		15,2		15,1

Notas: (1) concentração de ozônio residual; (2) concentração de ozônio no *off-gas*; (3) concentração de ozônio consumido; ND: não detectado.

Tabela 5. 25 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios B3 (114 L_g/h) e B4 (47 L_g/h), realizados com dosagem de ozônio aplicado de 20 mg/L e tempo de contato de 15 minutos.

Variáveis	B3		B4	
	EA	EO	EA	EO
pH	6,75	7,43	6,75	7,62
T (°C)	28,3	29,1	29,9	29,6
AT (mgCaCO ₃ /L)	260	256	258	254
Turbidez (NTU)	102	44	107	54
ST (mg/L)	7.540	7.460	8.180	7.920
STF (mg/L)	350	750	40	280
STV (mg/L)	7.190	6.710	8.140	7.640
SST (mg/L)	600	245	910	275
SSF (mg/L)	80	45	160	40
SSV (mg/L)	520	200	750	235
DQO (mg/L)	241	168	252	179
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1,2x10 ⁷	7,0x10 ³	5,0x10 ⁶	2,3x10 ³
Colifagos (UFP/100 mL)	7,6x10 ³	5x10 ¹	9,5x10 ³	4,0x10 ¹
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	9,0x10 ⁴	1,6x10 ⁴	9,0x10 ⁴	5,0x10 ³
[O ₃] _R ⁽¹⁾ (mg O ₃ /L)	0,0		0,0	
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽²⁾ (mg O ₃ /L)	4,0		0,7	
C ⁽³⁾ (mg O ₃ /L)	16,0		19,3	

Notas: (1) concentração de ozônio residual; (2) concentração de ozônio no *off-gas*; (3) concentração de ozônio consumido.

Tabela 5. 26 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto no ensaio B5 (68 L_g/h), realizado com dose de ozônio de 20 mg/L e tempo de contato de 20 minutos.

Variáveis	EA (t0)	t5	t10	t15	t20
pH	6,81	7,05	7,18	7,32	7,23
T (°C)	24,8	24,3	24,7	24,1	24,9
AT (mgCaCO ₃ /L)	185	172	176	169	169
Turbidez (NTU)	75,5	28,2	20,4	15,1	10,7
ST (mg/L)	2.710	NR	NR	NR	3.160
STF (mg/L)	670	NR	NR	NR	490
STV (mg/L)	2.040	NR	NR	NR	2.670
SST (mg/L)	206	NR	NR	NR	50
SSF (mg/L)	28	NR	NR	NR	11
SSV (mg/L)	178	NR	NR	NR	39
DQO (mg/L)	118	99	73	78	71
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	2,2x10 ⁶	4,0x10 ⁵	7,0x10 ¹	2,0x10 ¹	1,0x10 ¹
Colifagos (UFP/100 mL)	5,8x10 ³	2,8x10 ³	ND	ND	ND

Continua

Continuação da Tabela 5.26

Variáveis	EA (t0)	t5	t10	t15	t20
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	8,0x10 ³	NR	NR	NR	8,0x10 ¹
[O ₃] _R ⁽¹⁾ (mg O ₃ /L)	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽²⁾ (mg O ₃ /L)			5,1		
C ⁽³⁾ (mg O ₃ /L)			14,8		

Notas: (1) concentração de ozônio residual; (2) concentração de ozônio no *off-gas*; (3) concentração de ozônio consumido; NR: não realizado; ND: não detectado.

Tabela 5. 27 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto no ensaio B6 (195 L_g/h), realizado com dose de ozônio de 20 mg/L e tempo de contato de 20 minutos.

Variáveis	EA (t0)	t5	t10	t15	t20
pH	6,94	7,54	7,68	7,79	7,84
T (°C)	23,2	23,5	23,2	23,0	23,3
AT (mgCaCO ₃ /L)	162	158	151	146	143
Turbidez (NTU)	43	24	15	13	11
ST (mg/L)	2.130	NR	NR	NR	2.140
STF (mg/L)	1.140	NR	NR	NR	1.170
STV (mg/L)	990	NR	NR	NR	970
SST (mg/L)	207	NR	NR	NR	60
SSF (mg/L)	73	NR	NR	NR	0
SSV (mg/L)	133	NR	NR	NR	60
DQO (mg/L)	98	79	63	57	51
DQO (mg/L)	98	79	63	57	51
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1,3x10 ⁶	1,0x10 ⁴	2,0x10 ²	7,0x10 ¹	1
Colifagos (UFP/100 mL)	6,0E+03	5,0E+01	ND	ND	ND
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	2,3x10 ³	NR	NR	NR	1,3x10 ²
[O ₃] _R ⁽¹⁾ (mg O ₃ /L)	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽²⁾ (mg O ₃ /L)			6,7		
C ⁽³⁾ (mg O ₃ /L)			13,3		

Notas: (1) concentração de ozônio residual; (2) concentração de ozônio no *off-gas*; (3) concentração de ozônio consumido; NR: não realizado; ND: não detectado.

5.3.1. Temperatura, pH e alcalinidade total

Sabe-se que fatores como temperatura, pH, alcalinidade e presença de compostos orgânicos e inorgânicos afetam a eficiência da desinfecção com ozônio. Nesta segunda etapa desta pesquisa, não houve variações significativas do pH e da

temperatura que interferissem nos resultados da ozonização. O pH variou de 6,57 a 6,98 no efluente anaeróbico e entre 6,73 e 8,15 no efluente ozonizado. Observa-se neste caso um aumento no valor do pH durante a ozonização do efluente anaeróbico. Com relação à temperatura, esta variou de 21°C a 29,9°C entre os valores do efluente anaeróbico e ozonizado. A Figura 5.34 ilustra a variação do pH durante a execução dos ensaios A7, A8, B5 e B6, cujos tempo de contato foram de 20 minutos e as amostras coletadas a cada 5 minutos.

Figura 5. 34 – Variação de pH com o tempo nos ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.

De acordo com o gráfico da Figura 5.34, os valores do pH aumentam ao longo do tempo, com exceção do ensaio A7 em que o pH passou a diminuir após 10 minutos de ozonização.

Com relação à alcalinidade total, as concentrações no efluente anaeróbico variaram de 113 a 260 mg CaCO₃/L, enquanto no efluente ozonizado variaram de 104 a 256 mg CaCO₃/L. Segundo Langlais et al. (1991), valores elevados de alcalinidade são responsáveis por inibir a formação de radicais livres, reduzindo a velocidade de decomposição do ozônio e favorecendo a reação molecular – mais seletiva que a

radicalar –, isto é, efeito estabilizante do bicarbonato sobre o ozônio. Porém, pelos ensaios executados no Experimento II não foi possível avaliar isoladamente a influência da alcalinidade sobre o processo de desinfecção.

5.3.2. Remoção de matéria orgânica

Os resultados para remoção de DQO estão apresentados na Tabelas 5.28 e 5.29. Foram calculadas as eficiências de remoção (%), a variação de DQO com o tempo e a massa de DQO removida¹⁸. O gráfico da Figura 5.35 ilustra os valores de DQO, e o gráfico da Figura 5.36 apresenta a eficiência de sua remoção.

Tabela 5. 28 – Variações de DQO nos ensaios da Série A (D = 10 mg/L) do Experimento II.

Ensaio (Vazão de Ozônio)	Tempo (min)	DQO (mg/L)	Δ DQO ⁽¹⁾ (mg/L)	Ef. (%) ⁽²⁾	DQO _R ⁽³⁾ (mg)
A1 (238 L _g /h)	0	103	29	28	435
	5	74			
A2 (105 L _g /h)	0	135	21	16	319
	5	114			
A3 (195 L _g /h)	0	123	67	55	1.012
	10	56			
A4 (68 L _g /h)	0	126	57	45	852
	10	69			
A5 (94 L _g /h)	0	109	44	40	662
	15	65			
A6 (32 L _g /h)	0	139	27	20	410
	15	111			
A7 (56 L _g /h)	0	105	37	35	1.581 ⁽⁴⁾
	5	69			551
	10	62			652
	15	69			546
	20	56			742

Continua

¹⁸ Valor de DQO removida durante a execução dos ensaios, tanto pela oxidação do O₃ como por *stripping*.

Continuação da Tabela 5.28

Ensaio (Vazão de Ozônio)	Tempo (min)	DQO (mg/L)	$\Delta DQO^{(1)}$ (mg/L)	Ef. (%) ⁽²⁾	$DQO_R^{(3)}$ (mg)
A8 (283 L_g/h)	0	79			1.187 ⁽⁴⁾
	5	64	15	19	230
	10	54	25	32	380
	15	51	28	36	423
	20	55	24	31	364

Notas: (1) variação da DQO em relação ao seu valor inicial (t_0); (2) eficiência de remoção de DQO em relação ao seu valor inicial (t_0); (3) massa de DQO removida em relação à massa de DQO inicial (t_0): Equação 43; (4) massa de DQO inicial.

Tabela 5. 29 – Variações de DQO nos ensaios da Série B (D = 20 mg/L) do Experimento II.

Ensaio (Vazão de Ozônio)	Tempo (min)	DQO (mg/L)	$\Delta DQO^{(1)}$ (mg/L)	Ef. (%) ⁽²⁾	$DQO_R^{(3)}$ (mg)
B1 (238 L_g/h)	0	116	59	51	889
	10	57			
B2 (105 L_g/h)	0	137	49	36	738
	10	88			
B3 (114 L_g/h)	0	241	73	30	1.092
	15	168			
B4 (47 L_g/h)	0	252	73	29	1.088
	15	179			
B5 (68 L_g/h)	0	118			1.772 ⁽⁴⁾
	5	99	19	16	282
	10	73	45	38	677
	15	78	40	34	602
	20	71	47	40	710
B6 (195 L_g/h)	0	98			1.475 ⁽⁴⁾
	5	79	20	20	293
	10	63	35	36	525
	15	57	41	42	615
	20	51	47	48	706

Notas: (1) variação da DQO em relação ao seu valor inicial (t_0); (2) eficiência de remoção de DQO em relação ao seu valor inicial (t_0); (3) massa de DQO removida em relação à massa de DQO inicial (t_0): Equação 43; (4) massa de DQO inicial.

Figura 5. 35 – Variações dos valores de DQO nos ensaios do Experimento II.

Figura 5. 36 – Eficiência de remoção de DQO nos ensaios do Experimento II.

Comparando-se os pares de ensaios de mesma dosagem de ozônio aplicado, mesmo tempo de contato e vazões de ozônio diferentes, os ensaios mais eficientes na remoção de DQO foram: A1 (238 L_g/h), A3 (195 L_g/h), A5 (94 L_g/h), A7 (56 L_g/h), B1 (238 L_g/h), B3 (114 L_g/h) e B6 (195 L_g/h). Pode-se observar que, diferente do Experimento I, os resultados dos ensaios de maior vazão tiveram melhores resultados quando comparados ao seu respectivo par. Isso ocorreu possivelmente porque o aumento da vazão de ozônio gera o aumento da concentração de bolhas e, conseqüentemente, maior agitação no meio líquido que propicia maior remoção de DQO por *stripping*. Esta suposição não pôde ser comprovada experimentalmente devido à falta de equipamentos para coleta dos gases que permitiriam sua posterior análise.

A concentração de DQO no afluente anaeróbico do ensaio A2 foi 24% maior que a do ensaio A1, porém as variações de DQO – final menos a inicial – foram próximas: 29 mg/L de DQO para o ensaio A1 e 21 mg/L de DQO para o ensaio A2. Com relação as demais características (Tabela 5.19), o efluente anaeróbico do ensaio A2 teve maiores valores de turbidez e sólidos totais que o do ensaio A1, e a maior concentração destes sólidos pôde ter afetado a remoção da matéria orgânica. Fato semelhante ocorreu com os ensaios B1 e B2.

No entanto, os ensaios A3 e A4 apresentaram resultados semelhantes (Tabela 5.20), e, provavelmente, a maior eficiência do ensaio A3 se deve ao *stripping* dos gases voláteis, uma vez que sua maior vazão pôde ter contribuído para isso pela maior agitação do meio líquido.

Os ensaios realizados com tempo de contato de 15 minutos (A5, A6, B3 e B4) tiveram uma queda na eficiência, que era crescente quando o tempo de contato passou de 5 minutos para 10 minutos (Figura 5.37). Isso tem ocorrido nas pesquisas com ozônio (Costa, 2002 e Sartori, 2004) – embora não se tenha certeza de suas causas. O gráfico da Figura 5.37 ilustra esta situação, no qual os valores das eficiências de remoção de DQO são as médias entre os resultados dos ensaios realizados com mesmo tempo de contato e dose de ozônio aplicado.

Figura 5. 37 – Variação da eficiência de remoção de DQO com o tempo de contato nos ensaios do Experimento II.

Durante o ensaio A7, 41% da DQO já havia sido removida durante os primeiros 10 minutos deste ensaio, sendo 35% removida nos 5 minutos iniciais. Para os ensaios A8, B5 e B6, as eficiências na remoção de DQO, em 10 minutos de ozonização, foram respectivamente iguais a 32%, 38% e 36%. Vale salientar que estes valores foram próximos às eficiências finais destes ensaios de 47%, 31%, 40% e 48%, sugerindo que o tempo de contato adotado poderia ser reduzido e desta forma tornaria a ozonização economicamente mais viável, mas desde que as demais características do efluente ozonizado atendam à legislação em vigor. A variação de DQO durante a execução dos ensaios A7, A8, B5 e B6 está ilustrada no gráfico da Figura 5.38.

Figura 5. 38 – Variação dos valores de DQO com o tempo nos ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.

Ainda relativo ao ensaio A7, este foi mais eficiente na remoção de DQO que o ensaio A8, embora os valores da DQO final (t_{20}) fossem praticamente iguais. Sabendo que as características do efluente anaeróbico foram semelhantes para ambos os ensaios (Tabelas 5.22 e 5.23), o valor mais baixo da vazão de ozônio utilizada no primeiro ensaio pode ter sido a razão pelos melhores resultados encontrados. Com relação ao par de ensaios B5 e B6, o segundo ensaio foi mais eficiente que o primeiro quanto à remoção de matéria orgânica, embora a vazão de ozônio utilizada neste ensaio tenha sido maior. Porém, as massas de DQO removidas foram próximas, 710 mg de DQO para o ensaio B5 e 706 mg de DQO para o ensaio B6.

Outro tipo de comparação entre as séries de ensaios A e B foi feita com a finalidade de verificar a variação da eficiência da remoção de DQO com o aumento da dosagem de ozônio aplicado. Os ensaios A7 (56 L_g/h) e B5 (68 L_g/h) foram realizados com vazões de ozônio próximas uma da outra, bem como o valor da DQO inicial. Embora no ensaio A7 tenha-se aplicado dosagem de ozônio inferior à do ensaio B5, a eficiência da remoção de ozônio foi sempre maior ao longo dos 20 minutos de ensaio. Entre os ensaios A8 (283 L_g/h) e B6 (195 L_g/h), a eficiência na remoção de DQO foi

maior no segundo ensaio (48%), quando se aplicou 20 mg/L de ozônio. Os resultados do ensaio A7 foram próximos aos do ensaio B6 – ensaios com melhores resultados para remoção de DQO – e, assim, justificaria a redução na dosagem de ozônio aplicado visando redução de custos.

As variações de DQO ilustradas na Figura 5.38 foram ajustadas ao modelo cinético de primeira ordem, conforme Equação 61, e descrita pelas Equações 62 a 65, respectivamente, para os ensaios A7, A8, B5 e B6. A Tabela 5.30 apresenta um resumo destes resultados.

$$C/C_0 = e^{-kt} \quad (61)$$

$$C = 105 e^{-0,046t} \quad (62)$$

$$C = 79 e^{-0,025t} \quad (63)$$

$$C = 118 e^{-0,030t} \quad (64)$$

$$C = 98 e^{-0,036t} \quad (65)$$

C: DQO (mg/L) para $t \neq 0$;

C_0 : DQO inicial (mg/L).

Tabela 5. 30 – Cinética de degradação de DQO, valores da constante cinética k para os ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.

Ensaio	Vazão (L _g /h)	Ordem	k (min ⁻¹)	R ²
A7	56	1	0,046	0,72
A8	283	1	0,025	0,62
B5	68	1	0,030	0,78
B6	195	1	0,036	0,95

Os valores das constantes cinéticas indicam a “velocidade” com as quais as reações para a redução de DQO estão ocorrendo. Comparando os ensaios A7 e A8, verifica-se o aumento da vazão diminuiu a velocidade, fato que não ocorreu para os ensaios B5 e B6.

O maior valor da constante de velocidade do ensaio A7, em relação ao ensaio A8, resultou em um maior consumo de ozônio – 8 mg/L do A7 comparado aos 5 mg/L consumidos no ensaio A8. O mesmo não foi observado nos ensaios B5 e B6 ($D = 20$ mg/L), quando 14,8 mg/L de ozônio foram consumidos no ensaio B5 e a constante de

velocidade foi de $0,030 \text{ min}^{-1}$ contra $13,3 \text{ mg/L}$ de ozônio consumido e constante de velocidade de $0,036 \text{ min}^{-1}$.

5.3.3. Inativação de microrganismos indicadores

No Experimento II, os microrganismos indicadores estudados foram *E. coli* – indicador de bactérias –, colifagos – indicador de vírus – e *Clostridium perfringens* – bactéria esporulada que, devida a sua resistência a desinfetantes, serve para indicação de protozoários. Inicialmente, estes microrganismos foram examinados individualmente e, em seguida foi feita comparação entre suas resistências à aplicação do ozônio.

5.3.3.1. *Escherichia coli*

As concentrações de *E. coli* foram medidas pelo método de filtração em membrana usando como meio de cultura Chromocult® Coliform Agar. As Tabelas 5.31 e 5.32 apresentam as eficiências de inativação, os valores do produto Ct e da massa de ozônio consumido para inativar 90% de *E. coli*.

Tabela 5. 31 – Inativação de *E. coli* nos ensaios da Série A (D = 10 mg/L) do Experimento II.

Ensaio	Tempo (min)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Inativação (log) ⁽¹⁾	Ct ⁽²⁾ (mg.min/L)	M _{C90} ⁽³⁾ (mg)
A1 (238 L _g /h)	0	3,0x10 ⁵	0,6	21	148
	5	7,0x10 ⁴			
A2 (105 L _g /h)	0	1,4x10 ⁶	1,7	21	119
	5	3,0x10 ⁴			
A3 (195 L _g /h)	0	2,0x10 ⁶	1,8	39	107
	10	3,0x10 ⁴			
A4 (68 L _g /h)	0	1,0x10 ⁶	3,3	48	129
	10	4,6x10 ²			
A5 (94 L _g /h)	0	1,0x10 ⁵	2,0	52	94
	15	1,0x10 ³			
A6 (32 L _g /h)	0	1,6x10 ⁶	2,5	74	134
	15	5,0x10 ³			
A7 (56 L _g /h)	0	2,0x10 ⁶	1,3	80	108
	5	9,0x10 ⁴			
	10	2,0x10 ³			
	15	3,0x10 ¹			
	20	6,0x10 ¹			
A8 (283 L _g /h)	0	4,0x10 ⁶	0,6	50	68
	5	9,6x10 ⁵			
	10	2,3x10 ⁴			
	15	1,0x10 ³			
	20	7,0x10 ²			

Notas: (1) Equação 46; (2) Equação 48; (3) massa de ozônio consumido para inativação de 90% de *E. coli*, Equação 47.

Tabela 5. 32 – Inativação de *E. coli* nos ensaios da Série B (D = 20 mg/L) do Experimento II.

Ensaio	Tempo (min)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	Inativação (log) ⁽¹⁾	Ct ⁽²⁾ (mg.min/L)	M _{C90} ⁽³⁾ (mg)
B1 (238 L _g /h)	0	2,0x10 ⁶	3,3	76	205
	10	1,0x10 ³			
B2 (105 L _g /h)	0	2,0x10 ⁶	4,3	76	204
	10	1,1x10 ²			
B3 (114 L _g /h)	0	1,2x10 ⁷	3,2	120	216
	15	7,0x10 ³			
B4 (47 L _g /h)	0	5,0x10 ⁶	3,3	145	260
	15	2,3x10 ³			
B5 (68 L _g /h)	0	2,2x10 ⁶	0,7	148	200
	5	4,0x10 ⁵			
	10	7,0x10 ¹			
	15	2,0x10 ¹			
	20	1,0x10 ¹			
B6 (195 L _g /h)	0	1,3x10 ⁶	2,1	133	180
	5	1,0x10 ⁴			
	10	2,0x10 ²			
	15	7,0x10 ¹			
	20	1,0x10 ⁰			

Notas: (1) Equação 46; (2) Equação 48; (3) massa de ozônio consumido para inativação de 90% de *E. coli*, Equação 47.

A Figura 5.39 apresenta comparativo entre os resultados de cada ensaio quanto à inativação de *E. coli*.

Figura 5. 39 – Inativação de *E. coli* nos ensaios do Experimento II.

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 5.31 e 5.32 e ilustrados na Figura 5.39, os melhores resultados ocorreram para seguinte características: ensaio A7 com vazão de ozônio de 56 L_g/h, tempo de contato de 20 minutos e concentração de ozônio consumido de 8 mg/L ($Ct = 80 \text{ mg.min/L}$), e o ensaio B6 com vazão de ozônio de 195 L_g/h, tempo de contato de 20 minutos e concentração de ozônio consumido de 13,3 mg/L ($Ct = 133 \text{ mg.min/L}$). Nestes ensaios as eficiências na inativação de *E. coli* foram respectivamente iguais a 4,5 e 6,1 log. Os resultados da inativação de *E. coli* de Sartori (2004), que trabalhou com ozônio na desinfecção de efluentes de lagoas de estabilização, variaram de 23,7% a 99,99% (4 log). Ainda segundo a autora, a inativação de *E. coli* foi acentuada quando a dose consumida de ozônio foi de 6 mg/L e o tempo de contato foi 30 minutos ($Ct = 180 \text{ mg.min/L}$).

Com relação à qualidade do efluente ozonizado neste experimento, os ensaios A4 (460 UFC/100ml), A5 (1.000 UFC/100ml), A7 (60 UFC/100ml), A8 (700 UFC/100ml), B1 (1.000 UFC/100ml), B2 (110 UFC/100ml), B5 (10 UFC/100ml) e B6 (1 UFC/100ml) atenderam a seguinte recomendação da Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000): concentração de coliformes fecais menor ou igual a 1.000/100mL e podem ser utilizados na irrigação irrestrita, mas desde que as demais variáveis atendam aos outros padrões.

Os pares de ensaios com mesma dosagem de ozônio aplicado, mesmo tempo de contato e vazão de ozônio diferente tiveram comportamento semelhante quanto a inativação de *E. coli*: os ensaios realizados com menor vazão de ozônio tiveram melhores resultados que o seu respectivo par. Exceção feita ao ensaio B6 (195 L_g/h) que teve melhor resultado que o ensaio B5 (68 L_g/h). Diferente do que ocorreu quanto à remoção de DQO, as vazões aplicadas de ozônio menores que geraram bolhas com menores diâmetros e velocidades favoreceram a inativação de *E. coli* devido ao maior tempo de contato entre estas bolhas de ozônio e o meio líquido.

O comportamento da inativação de *E. coli* com o aumento do tempo de contato pode ser observado na Figura 5.40, na qual as duas curvas ilustradas são relativas às séries A e B. O termo “C_m”, na legenda dessa figura e entre parênteses, indica a quantidade média de ozônio consumido para cada série de ensaio, e a eficiência de inativação corresponde a média entre os dois resultados dos ensaios realizados com o mesmo tempo de contato.

Figura 5. 40 – Variação da inativação de *E. coli* com o tempo de contato nos ensaios do Experimento II.

Pode-se observar na Figura 5.40 que aumentando o tempo de contato e se mantendo a dose de ozônio aplicado tende-se a aumentar a eficiência na inativação de *E. coli*, porém na curva relativa à Série B foi observado decréscimo para o tempo de 15 minutos. Fato semelhante foi observado nos resultados de remoção de DQO deste experimento (Figura 5.37) e nos resultados de Sartori (2004), mas para o tempo de contato de 20 minutos. Para a Série A, o aumento na eficiência de remoção foi muito pequeno, de 2,1 para 2,2 log.

Ainda relativo à Figura 5.40, fixando-se o tempo de contato, com o aumento da dose de ozônio aplicado, os resultados tendem a ser melhores, visto que a curva da Série B está acima da curva da Série A.

O gráfico da Figura 5.41 apresenta a variação da inativação de *E. coli* em função da concentração de ozônio consumido e do tempo de contato. Neste gráfico foram lançados todos os resultados de inativação de *E. coli* e se pode observar o formato semelhante a uma “sela”. Isto indica queda da eficiência quando o tempo de contato está próximo de 15 minutos, fato já observado na Figura 5.40. Além disso, quando se fixa um tempo de contato qualquer, observa-se aumento de eficiência com o aumento da concentração de ozônio consumido, passando por valor máximo e caindo em seguida.

Figura 5. 41 – Relação entre inativação de *E. coli*, concentração de ozônio consumido (C) e tempo de contato (t) nos ensaios do Experimento II.

Ainda sobre a curva da Figura 5.41, pode-se observar uma região onde a inativação de *E. coli* foi mínima: tempo de contato entre 2 e 12 minutos e concentração de ozônio consumido entre 4 e 6 mg/L. Da mesma forma, observam-se duas regiões de máxima inativação de *E. coli*: uma com tempo de contato entre 2 e 4 minutos e concentração de ozônio consumido acima de 15 mg/L, e outra com tempo de contato próximo a 20 minutos e concentração de ozônio consumido entre 8 e 16 mg/L. Os resultados dos ensaios A7, A8, B5 e B6 estão nessa última região.

Estes ensaios A7, A8, B5 e B6, como descrito no item 4.3, foram realizados com tempo de contato de 20 minutos, sendo as amostras coletadas em intervalos de 5 minutos. A variação de *E. coli* em função do tempo para estes ensaios está ilustrada na Figura 5.42.

Figura 5. 42 – Decaimento de *E. coli* nos ensaios ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.

As concentrações iniciais de *E. coli* foram da ordem de 10^6 UFC/100mL nos ensaios A7, A8, B5 e B6, e as inativações foram, respectivamente, de 4,5 log, 3,8 log,

5,3 log e 6,1 log para o tempo de 20 minutos. Assim, as concentrações finais determinadas tiveram valores baixos: A7 (60 UFC/100mL), A8 (700 UFC/100mL), B5 (10 UFC/100mL) e B6 (1 UFC/100mL). Com tempo de 10 minutos, as concentrações de *E. coli* eram iguais a 2.000, 23.400, 70 e 200 UFC/100mL, respectivamente, para os ensaios A7, A8, B5 e B6 e com 15 minutos de ensaio, todos os valores estavam abaixo de 1.000 UFC/100mL.

Essas variações das concentrações de *E. coli* dos ensaios A7, A8, B5 e B6 foram ajustadas ao modelo de Chick de primeira ordem (Equação 4). Os valores se encontram na Tabela 5.33, e pode ser verificado que os melhores resultados aconteceram para dosagem de ozônio aplicado 20 mg/L, e o pior resultado para o ensaio A8 cuja vazão adotada foi alta.

Tabela 5. 33 – Cinética de inativação de *E. coli*, valores da constante cinética k para os ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.

Ensaio	Vazão (L _g /h)	Ordem	k (min ⁻¹)	R ²
A7	56	1	0,612	0,92
A8	283	1	0,475	0,95
B5	68	1	0,710	0,86
B6	195	1	0,722	0,96

Outra questão importante seria o consumo de ozônio para a inativar 90% (1 log) de *E. coli*. Os valores variaram de 68 a 260 mg e foram semelhantes aos resultados do Experimento I. Estes valores podem ter importância para determinar parâmetros de projeto visando a redução de custos, desde que sejam mantidas as características destes ensaios.

5.3.3.2. Colifagos

Os exames microbiológicos de colifagos foram realizados segundo as orientações do método de ensaio CETESB/L5.225 (CETESB, 1990), conforme descrição apresentada no item 4.5.5.2. As Tabelas 5.34 e 5.35 apresentam os resultados da inativação de colifagos. A partir dos resultados apresentados nestas tabelas foi construído o gráfico da Figura 5.43, valores de inativação de colifagos para cada ensaio.

Tabela 5. 34 – Inativação de colifagos nos ensaios da Série A ($D = 10 \text{ mg/L}$) do Experimento II.

Ensaio	Tempo (min)	Colifagos (UFP/100mL)	Inativação (log) ⁽¹⁾	Ct ⁽²⁾ mg.min/L	MC ₉₀ ⁽³⁾ (mg)
A1 (238 L _g /h)	0	2,6x10 ⁴	0,7	21	144
	5	5,5x10 ³			
A2 (105 L _g /h)	0	1,6x10 ⁴	1,0	21	130
	5	1,7x10 ³			
A3 (195 L _g /h)	0	7,5x10 ³	1,7	39	107
	10	1,5x10 ²			
A4 (68 L _g /h)	0	7,5x10 ³	2,2	48	130
	10	5,0x10 ¹			
A5 (94 L _g /h)	0	3,0x10 ⁴	3,2	52	93
	15	2,0x10 ¹			
A6 (32 L _g /h)	0	1,6x10 ⁴	3,5	74	134
	15	5,0x10 ⁰			
A7 (56 L _g /h)	0	8,5x10 ³	0,6	80	108
	5	2,0x10 ³			
	10	5,0x10 ¹			
	15	ND			
	20	ND			
A8 (283 L _g /h)	0	5,6x10 ³	0,2	50	68
	5	3,7x10 ³			
	10	1,4x10 ²			
	15	ND			
	20	ND			

Notas: (1) Equação 46; (2) Equação 48; (3) massa de ozônio consumido para inativação de 90% de colifagos, Equação 47; ND: não detectado.

Tabela 5. 35 – Inativação de colifagos nos ensaios da Série B (D = 20 mg/L) do Experimento II.

Ensaio	Tempo (min)	Colifagos (UFP/100mL)	Inativação (log) ⁽¹⁾	Ct ⁽²⁾ mg.min/L	Mc ₉₀ ⁽³⁾ (mg)
B1 (238 L _g /h)	0	1,1xE+0 ⁴	3,0	76	205
	10	1,0x10 ¹			
B2 (105 L _g /h)	0	1,4x10 ⁴		76	204
	10	ND			
B3 (114 L _g /h)	0	7,6x10 ³	2,2	120	262
	15	5,0x10 ¹			
B4 (47 L _g /h)	0	9,5x10 ³	2,4	145	201
	15	4,0x10 ¹			
B5 (68 L _g /h)	0	5,9x10 ³	0,4	148	200
	5	2,8x10 ³			
	10	ND			
	15	ND			
	20	ND			
B6 (195 L _g /h)	0	6,0x10 ³	2,1	133	180
	5	5,0x10 ¹			
	10	ND			
	15	ND			
	20	ND			

Notas: (1) Equação 46; (2) Equação 48; (3) massa de ozônio consumido para inativação de 90% de colifagos, Equação 47; ND: não detectado.

Figura 5. 43 – Inativação de colifagos nos ensaios do Experimento II.

Os melhores resultados para inativação de colifagos aconteceram nos ensaios A7, A8, B5, B6 e B2, que tiveram 100% de inativação de colifagos em tempos menores ou iguais a 15 minutos. Outros ensaios que tiveram bons resultados foram: A4 com 2,2 log de inativação para tempo de contato de 10 minutos e concentração de ozônio consumido de 9,5 mg/L ($Ct = 48 \text{ mg.min/L}$) e A5 com 3,2 log de inativação de colifagos em 15 minutos e concentração de ozônio consumido de 6,9 mg/L ($Ct = 52 \text{ mg.min/L}$). Eles se destacaram pelo baixo valor de Ct associado à alta eficiência na inativação de colifagos – vale salientar que as concentrações efluentes foram respectivamente iguais a 50 e 20 UFP/100mL.

Sartori (2004) verificou em seus ensaios 100% de inativação de colifagos para concentração de ozônio consumido de 30 mg/L e tempos de contato de 10, 20, 30 minutos ($Ct = 150, 200$ e 300 mg.min/L).

Souza (2006), que utilizou ozônio para inativação de colifagos presentes em águas preparadas com cor baixa ($< 5 \text{ uH}$) e alta ($> 100 \text{ uH}$), obteve inativação de colifagos de 4,29 log para dose de ozônio aplicado de 3 mg/L e tempo de contato de 15 minutos ($Ct = 4,8 \text{ mg.min/L}$).

Para os ensaios A1 e A2 – tempo de contato de 5 minutos – as reduções nas concentrações de colifagos foram da ordem de 10^1 UFP/100mL, e para os ensaios A7, A8 e B5, nos primeiros 5 minutos, a redução foi ainda menor que esta ordem (Tabelas 5.34 e 5.35). Provavelmente, nos 5 minutos iniciais de ozonização, outras reações de oxidação pelo ozônio, como por exemplo matéria orgânica, sejam preferenciais.

Os ensaios A2, A4, A6, B2 e B4 de mesmo tempos de contato e doses de ozônio aplicado que os ensaios A1, A3, A5, B1 e B3, mas com menor vazão de ozônio, tiveram melhores resultados de inativação de colifagos, fato semelhante à inativação de *E. coli*. Observação deve ser feita aos ensaios B5 e B6, em que a inativação de colifagos foi mais eficiente nos 5 minutos iniciais para o segundo ensaio de maior vazão de ozônio que o primeiro.

Pode-se ainda observar na Figura 5.43 que, para os resultados da Série A, a inativação de colifagos foi proporcional ao tempo de contato, enquanto para os da Série B, observou-se queda na eficiência para o tempo de contato de 15 minutos.

Com relação à massa de ozônio consumido para inativar 90% de colifagos, a quantidade de ozônio dos ensaios da Série A (Tabela 5.34) diminuem com o aumento do tempo de contato, pois este aumento resultou em maiores eficiências de inativação de colifagos. Além disso, os valores da concentração de ozônio consumido foram próximos uns dos outros. Enquanto isso, as quantidades de ozônio consumido para inativar 90% de colifagos da Série B (Tabela 5.35) foram maiores que os da Série A, pois as concentrações de ozônio consumido da Série B foram maiores que os da Série A (Tabelas 5.19 a 5.27).

As Figuras 5.44 e 5.45 ilustram, respectivamente, a variação da eficiência de inativação (%) em função do produto entre a concentração de ozônio consumido (C) e o tempo (t) relativos a essa inativação e a variação da eficiência de inativação de colifagos (%) em função da concentração de ozônio consumido (C) e do tempo de contato (t).

Figura 5. 44 – Relação entre eficiência de inativação de colifagos e Ct nos ensaios do Experimento II.

Figura 5. 45 – Relação entre inativação de colifagos, concentração de ozônio consumido e tempo de contato (t) nos ensaios do Experimento II.

Observa-se na Figura 5.44 que os ensaios A1 e A2 tiveram os menores valores de Ct, porém os respectivos valores da eficiência de inativação de colifagos – 78,4% e 89,5% – foram as menores eficiências determinadas entre os ensaios do Experimento II. Ao contrário, o ensaio A8, destacado nesta figura (ponto preto), teve 100% de inativação com Ct igual a 50 mg.min/L, e os demais ensaios tiveram suas eficiência de inativação de colifagos próximas ou iguais a 100%, mas com valores de Ct crescentes e maiores que os 50 mg.min/L. Vale lembrar que este parâmetro Ct é importante na escolha do tipo de desinfetante, bem como na determinação da dosagem de ozônio aplicado e do tempo de contato e que, do ponto de vista econômico, é melhor que seu valor seja o menor possível.

De acordo com o gráfico ilustrado na Figura 5.45, os valores de eficiência da inativação de colifagos se aproxima de 100% para tempos de contato entre 11 e 20 minutos. Com relação à concentração de ozônio consumido, o intervalo para inativação de 100% foi maior, variando de 5 a 19 mg/L.

5.3.3.3. *Clostridium perfringens*

Os resultados à respeito da inativação de *Clostridium perfringens* estão apresentados nas Tabelas 5.36 e 5.37, e a Figura 5.46 apresenta os valores de inativação de cada ensaio.

Tabela 5. 36 – Inativação de *C. perfringens* nos ensaios da Série A (D = 10 mg/L).

Ensaio	Tempo (min)	<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	Inativação (log) ⁽¹⁾	Ct ⁽²⁾ (mg.min/L)	M _{C90} ⁽³⁾ (mg)
A1	0	1,1x10 ³	0,1	21	623
(238 L _g /h)	5	9,0x10 ²			
A2	0	2,2x10 ⁴	0,4	21	182
(105 L _g /h)	5	8,0x10 ³			
A3	0	5,0x10 ³	0,3	39	194
(195 L _g /h)	10	2,3x10 ³			
A4	0	8,0x10 ³	0,7	48	164
(68 L _g /h)	10	1,7x10 ³			
A5	0	3,0x10 ³	1,0	52	103
(94 L _g /h)	15	3,0x10 ²			
A6	0	8,0x10 ³	0,4	74	214
(32 L _g /h)	15	3,0x10 ³			
A7	0	7,0x10 ³	1,7	80	110
(56 L _g /h)	20	1,3x10 ²			
A8	0	2,2x10 ³	0,1	50	300
(283 L _g /h)	20	1,7x10 ³			

Notas: (1) Equação 46; (2) Equação 48; (3) massa de ozônio consumido para inativação de 90% de *Clostridium perfringens*, Equação 47.

Tabela 5. 37 – Inativação de *C. perfringens* nos ensaios da Série B (D = 20 mg/L).

Ensaio	Tempo (min)	<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	Inativação (log) ⁽¹⁾	Ct ⁽²⁾ (mg.min/L)	M _{C90} ⁽³⁾ (mg)
B1	0	5,0x10 ³	1,1	76	223
(238 L _g /h)	10	4,0x10 ²			
B2	0	2,2x10 ⁴	1,4	76	212
(105 L _g /h)	10	8,0x10 ²			
B3	0	9,0x10 ⁴	0,8	120	263
(114 L _g /h)	15	1,6x10 ⁴			
B4	0	9,0x10 ⁴	1,3	145	276
(47 L _g /h)	15	5,0x10 ³			
B5	0	8,0x10 ³	2,0	148	202
(68 L _g /h)	20	8,0x10 ¹			
B6	0	2,3x10 ³	1,2	133	191
(195 L _g /h)	20	1,3x10 ²			

Notas: (1) Equação 46; (2) Equação 48; (3) massa de ozônio consumido para inativação de 90% de *Clostridium perfringens*, Equação 47.

Figura 5. 46 – Inativação de *Clostridium perfringens* nos ensaios do Experimento II.

Pode-se observar nos resultados apresentados nas Tabelas 5.36 e 5.37 que as concentrações de *Clostridium perfringens* no efluente anaeróbico e ozonizado variaram, respectivamente, de $1,1 \times 10^3$ (ensaio A1) a $9,0 \times 10^4$ NMP/100mL (ensaio B3) e de $8,0 \times 10^1$ (ensaio B5) a $8,0 \times 10^3$ NMP/100mL (ensaio A2).

A diferença entre essas concentrações, da ordem de 10^2 , indica que o *C. perfringens* foi o microrganismo mais resistente à ação bactericida do ozônio, sendo no máximo alcançada inativação de 2 log – ensaio B5: tempo de contato de 20 minutos e concentração de ozônio consumido de 14,8 mg/L ($Ct = 148$ mg.min/L). A quantidade de ozônio consumido para inativação de 1 log de *C. perfringens* variou de 69 a 1.444 mg, valores maiores que os obtidos para inativação de *E. coli* e colifagos.

Em ensaios de desinfecção de efluente secundário de esgoto sanitário, Tyrrell et al. (1995) observaram que os esporos de *C. perfringens* foram praticamente insensíveis à ação bactericida do ozônio, e as populações deste indicador foram estáveis por tempos de contato prolongados. Essa e outras pesquisas também destacam a resistência do *C.*

perfringens à ação do cloro – Tyrrell et al. (1995) e Souza (2006), do ozônio – Sartori (2003) e Souza (2006), da radiação ultra-violeta – Coletti (2003), da radiação fotocatalítica – Ferreira (2004).

Os gráficos das Figuras 5.47 e 5.48 apresentam as variações da inativação de *C. perfringens* em função do tempo de contato e da concentração de ozônio consumido durante os ensaios. No primeiro, cada valor da inativação corresponde à média entre os resultados dos ensaios de mesmo tempo de contato. No segundo gráfico, todos os resultados dos 14 ensaios do Experimento II relativos à inativação de *C. perfringens* foram analisados.

Figura 5. 47 – Relação entre inativação de *Clostridium perfringens* e tempo de contato nos ensaios do Experimento II.

Figura 5. 48 – Relação entre inativação de *C. perfringens*, concentração de ozônio consumido (C) e tempo de contato (t) nos ensaios do Experimento II.

No gráfico da Figura 5.47, observa-se que os valores de inativação de *C. perfringens* para dosagem de ozônio aplicado de 20 mg/L ($C_m = 15,6$ mg/L) foram maiores que os observados quando a dosagem foi de 10 mg/L ($C_m = 8$ mg/L), fato semelhante ao observado nos resultados de inativação de *E. coli*. Com relação ao aumento do tempo de contato, observa-se na curva da Série A que, embora próximos, os valores da inativação *C. perfringens* foram crescentes até o tempo de 15 minutos quando sofreu decréscimo de 0,6 log para 0,4 log ao passar para o tempo de 20 minutos. Já os resultados da Série B, tiveram perda de eficiência no tempo de contato de 15 minutos.

Quando relacionados à concentração de ozônio consumido e ao tempo de contato (Figura 5.48), a inativação de *C. perfringens* teve comportamento similar ao da inativação de *E. coli*, isto é, curva semelhante a uma “sela”. Isto indica que existe uma região de declive onde há perda de eficiência na inativação, que neste caso, ocorreu para concentração de ozônio consumido entre 16 e 20 mg/L e tempo de contato entre 3 e 10 minutos.

5.3.3.4. Comparação entre as inativações dos microrganismos indicadores

Os microrganismos indicadores estudados nesta pesquisa tiveram a seguinte ordem de resistência à ação do ozônio: *C. perfringens* > *E. coli* > colifagos, sendo pequena a diferença entre as eficiências de inativação dos dois últimos indicadores. Os gráficos das Figuras 5.49 e 5.50 ilustram a comparação entre as resistências de cada microrganismo estudado à ação desinfetante do ozônio.

Figura 5. 49 – Experimento II: Comparativo entre as inativações dos microrganismos indicadores à ação do ozônio para dose aplicada de ozônio de 10 mg/L.

Figura 5. 50 - Experimento II: Comparativo entre as inativações dos microrganismos indicadores à ação do ozônio para dose aplicada de ozônio de 20 mg/L.

Pela Figura 5.49 pode-se observar que os valores de inativação de *C. perfringens* estiveram abaixo dos demais valores de inativação dos outros microrganismos, e que os resultados de *E. coli* e colifagos aparentemente se sobrepuseram. Quando a dose de ozônio passou para 20 mg/L (Figura 5.50), observou-se aumento na inativação de *C. perfringens* e que, novamente, os valores de inativação de *E. coli* e colifagos se sobrepuseram.

Outra forma de se comparar as resistências dos microrganismos indicadores à ação do ozônio é pela quantidade de ozônio consumido para inativar 90% desses microrganismos (Tabelas 5.31 e 5.32 e 5.34 a 5.37). Os valores relativos à inativação de *E. coli* e colifagos foram próximos – média de 10,3 mg O₃ para o primeiro e 10,4 mg O₃ para o segundo. O valor para *C. perfringens* foi de 15,6 mg O₃, em média, para remoção de 90% deste microrganismo.

5.3.4. Balanço de massa do ozônio dissolvido

O balanço de massa do ozônio durante os ensaios de desinfecção, explicado no item 4.5.4, está apresentado na Tabela 5.38 e ilustrado na Figura 5.51. Na Tabela 5.39 é apresentado este balanço em termos de concentração de ozônio, bem como os gráficos das Figuras 5.52 e 5.53.

Tabela 5. 38 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento II.

Ensaio	$M_A^{(1)}$ (mg)	$M_{OFF-GAS}^{(2)}$ (mg)	$M_R^{(3)}$ (mg)	$M_T^{(4)}$ (mg)	$M_C^{(5)}$ (mg)	% Transferida	% Consumida
A1 (238 L _g /h)	150	23	1	127	126	84,6	83,9
A2 (105 L _g /h)	150	20	1	130	129	86,5	85,9
A3 (195 L _g /h)	150	33	0	117	117	78,0	77,7
A4 (68 L _g /h)	150	6	1	144	143	96,0	95,4
A5 (94 L _g /h)	150	46	1	104	103	69,4	68,7
A6 (32 L _g /h)	150	1	0	149	149	99,6	99,3
A7 (56 L _g /h)	150	29	1	121	120	80,4	79,7
A8 (283 L _g /h)	150	73	1	77	76	51,1	50,5
B1 (238 L _g /h)	300	72	0	228	228	76,0	75,9
B2 (105 L _g /h)	300	72	1	228	227	76,1	75,7
B3 (114 L _g /h)	300	60	0	240	240	80,0	79,9
B4 (47 L _g /h)	300	11	0	289	289	96,5	96,4
B5 (68 L _g /h)	300	77	1	223	222	74,4	73,9
B6 (195 L _g /h)	300	100	1	200	200	66,7	66,5

Notas: (1) massa de ozônio aplicado; (2) massa de ozônio no *off-gas*; (3) massa de ozônio residual; (4) massa de ozônio transferido; (5) massa de ozônio consumido.

Figura 5. 51 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento II.

Tabela 5. 39 – Balanço de massa do ozônio nos ensaios do Experimento II em termos de concentração.

Ensaio	D ⁽¹⁾ (mg/L)	[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽²⁾ (mg/L)	[O ₃] _R ⁽³⁾ (mg/L)	C ⁽⁴⁾ (mg/L)
A1 (238 L _g /h)	10	1,5	0,1	8,4
A2 (105 L _g /h)	10	1,4	0,1	8,6
A3 (195 L _g /h)	10	2,2	0,0	7,8
A4 (68 L _g /h)	10	0,4	0,1	9,5
A5 (94 L _g /h)	10	3,1	0,1	6,9
A6 (32 L _g /h)	10	0,0	0,0	9,9
A7 (56 L _g /h)	10	2,0	0,1	8,0
A8 (283 L _g /h)	10	4,9	0,1	5,0
B1 (238 L _g /h)	20	4,8	0,0	15,2
B2 (105 L _g /h)	20	4,8	0,1	15,1
B3 (114 L _g /h)	20	4,0	0,0	16,0
B4 (47 L _g /h)	20	0,7	0,0	19,3
B5 (68 L _g /h)	20	5,1	0,1	14,8
B6 (195 L _g /h)	20	6,7	0,0	13,3

Notas: (1) dose de ozônio aplicado; (2) concentração de ozônio do *off-gas*; (3) concentração de ozônio residual; (4) concentração de ozônio consumido.

Figura 5. 52 – Relação entre a concentração de ozônio e o tempo de contato para os ensaios da Série A do Experimento II.

Figura 5. 53 - Relação entre a concentração de ozônio e o tempo de contato para os ensaios da Série B do Experimento II.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.38, a porcentagem de ozônio consumido – em relação à massa aplicada – variou de 50,5% (ensaio A8) a 99,3% (ensaio A6). Observa-se ainda que o consumo de ozônio tende a ser inversamente proporcional à vazão aplicada de ozônio, visto que o aumento desta vazão acarreta no aumento da velocidade das bolhas de ozônio, o que por sua vez diminui o tempo de contato destas bolhas com o meio líquido. Assim, aumenta-se a concentração de ozônio no *off-gas*.

Porém, a vazão de ozônio não foi o único fator que interferiu na transferência do ozônio gasoso para o meio líquido, as características do efluente – sua qualidade – também afetaram nos resultados do consumo de ozônio. Nos ensaios A8, B1, B2, B5 e B6, grande quantidade de ozônio, quando comparada às dos demais ensaios, não reagiu e foi medida no *off-gas*. Isto ocorreu devido à diminuição da demanda do ozônio nos minutos finais destes ensaios, ou seja, as reações de consumo de ozônio diminuíram. Observou-se que os ensaios A8, B5 e B6 apresentaram significativa remoção de DQO e inativação de *E. coli* e colifagos nos 15 minutos iniciais de ensaio.

As concentrações de ozônio consumido diminuem com o aumento do tempo de contato, independente da dose de ozônio, conforme pode ser observado nas Figuras 5.52 e 5.53. Tanto nos resultados das Séries A e B, o decréscimo foi acentuado quando o tempo de contato passou de 15 para 20 minutos. Como já discutido, a demanda de ozônio diminuiu nesta diferença de 5 minutos.

Vale destacar também os baixos valores de ozônio residual – menores ou iguais a 0,1 mg/L –, característica da aplicação de ozônio em esgoto sanitário tratado por processo biológico anaeróbio.

5.3.5. Interferência de sólidos e turbidez

As concentrações de sólidos totais e suspensos foram apresentados nas Tabelas 5.19 a 5.27. De acordo com estes dados, as concentrações de sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais ($S_{DT} = ST - SST$) no efluente anaeróbio variaram, respectivamente, de 1.410 a 8.180 mg/L, 100 a 910 mg/L e 1.083 a 7.270 mg/L. Os valores de sólidos em suspensão podem ser considerados altos e maléficos para inativação dos microrganismos indicadores, pois estes são protegidos da

ação bactericida do ozônio e, além disso, aumenta a demanda de ozônio tornando economicamente inviável a sua aplicação.

O gráfico da Figura 5.54 apresenta a variação da porcentagem de ozônio transferido em função da vazão de ozônio e da concentração de sólidos suspensos totais no afluente.

Figura 5. 54 – Relação entre o ozônio transferido, a vazão aplicada de ozônio e a concentração SST nos ensaios do Experimento II.

Pode-se observar na Figura 5.54 que a porcentagem de ozônio transferido foi mais influenciada pela vazão de ozônio do que pela concentração inicial de sólidos suspensos totais. Isto é, o aumento da vazão de ozônio aplicada resultou em uma menor porcentagem de ozônio transferido e, enquanto isso, o aumento da concentração de sólidos suspensos totais aumentou a transferência de ozônio.

A presença de turbidez em efluentes de esgoto sanitário está relacionada a presença de sólidos em suspensão, assim, elevados valores de turbidez tendem a ser prejudiciais a utilização do ozônio. Os valores de turbidez no efluente anaeróbico e no efluente ozonizado variaram, respectivamente, de 16 a 107 NTU e de 5 a 54 NTU. As Figuras 5.55 e 5.56 apresentam os resultados de Turbidez.

Figura 5. 55 – Variações de turbidez nos ensaios do Experimento II.

Figura 5. 56 – Variações de turbidez com o tempo nos ensaios A7, A8, B5 e B6 do Experimento II.

5.4. Resultados do Experimento III

Os ensaios deste experimento foram realizados com o sistema de ozonização operado em regime de escoamento contínuo, tanto corrente como contracorrente. As características destes ensaios foram descritas na Tabela 4.4, e os seus resultados foram analisados seguindo a seguinte numeração: i) Remoção de DQO; ii) Inativação de Microrganismos; iii) Balanço de Massa do Ozônio; iv) Parâmetros Físico-químicos; v) Comparação entre ensaios em batelada e contínuo e vi) Ensaios com Traçador. Os resultados do Experimento III estão apresentados nas Tabelas 5.40 e 5.41.

Tabela 5. 40 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios com sistema contínuo e corrente do Experimento III.

Variável	III.A (45 L/h) ⁽¹⁾			III.B (90 L/h) ⁽¹⁾	
	t0	t10	t20	t0	t10
pH	6,92	7,02	6,98	6,82	6,94
Temperatura (°C)	23,0	23,2	23,0	23,3	23,2
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	145	132	130	145	126
Turbidez (NTU)	47	25	36	51	28
ST (mg/L)	2.950	3.320	NR	4.100	3.600
STF (mg/L)	410	990	NR	930	870
STV (mg/L)	2.540	2.330	NR	3.170	2.730
SST (mg/L)	260	153	NR	280	173
SSF (mg/L)	30	33	NR	40	27
SSV (mg/L)	230	120	NR	240	147
DQO (mg/L)	73	51	63	91	72
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	4,0x10 ⁶	1,0x10 ²	1,0x10 ²	1,4x10 ⁶	2,0x10 ²
Colifagos (UFP/100mL)	5,0x10 ³	ND	ND	3,0x10 ³	ND
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	2,8x10 ⁴	2,8x10 ³	NR	1,7x10 ⁴	2,4x10 ³
[O ₃] _R ⁽²⁾ (mgO ₃ /L)		0,0	0,0		0,1
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽³⁾ (mgO ₃ /L)		2,6	4,0		1,2
C ⁽⁴⁾ (mg O ₃ /L)		7,4	16,0		8,8

Notas: (1) vazão de esgoto; (2) concentração de ozônio residual; (3) concentração de ozônio no *off-gas*; (4) concentração de ozônio consumido; NR: não realizado; ND: não detectado.

Tabela 5. 41 – Características físicas, químicas e microbiológicas do esgoto nos ensaios com sistema contínuo e contracorrente do Experimento III.

Variável	III.C (45 L/h) ⁽¹⁾			III.D (90 L/h) ⁽¹⁾	
	t0	t10	t20	t0	t10
pH	7,07	7,14	7,23	6,98	7,05
Temperatura (°C)	24,5	24,1	24,0	24,3	24,2
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	223	217	195	238	228
Turbidez (NTU)	43	24	22	25	18
ST (mg/L)	3.030	2.850	NR	2.800	2.860
STF (mg/L)	1.000	690	NR	1.180	460
STV (mg/L)	2.030	2.160	NR	1.620	2.400
SST (mg/L)	330	210	NR	260	215
SSF (mg/L)	75	55	NR	40	5
SSV (mg/L)	255	155	NR	220	210
DQO (mg/L)	119	104	102	107	79
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	1,3x10 ⁶	1,0x10 ¹	9,0x10 ²	4,0x10 ⁶	1,0x10 ¹
Colifagos (UFP/100mL)	3,5x10 ³	1,0x10 ¹	ND	2,8x10 ³	ND
<i>C. perfringens</i> (NMP/100mL)	7,0x10 ³	1,3x10 ³	NR	5,0x10 ³	1,3x10 ³
[O ₃] _R ⁽²⁾ (mgO ₃ /L)		0,1	0,1		0,1
[O ₃] _{OFF-GAS} ⁽³⁾ (mgO ₃ /L)		2,8	4,1		1,1
C ⁽⁴⁾ (mg O ₃ /L)		7,1	15,8		8,8

Notas: (1) vazão de esgoto; (2) concentração de ozônio residual; (3) concentração de ozônio no *off-gas*; (4) concentração de ozônio consumido; NR: não realizado; ND: não detectado.

Os ensaios do Experimento III foram realizados com vazão aplicada de ozônio de 68 L_g/h.

5.4.1. Remoção de matéria orgânica

Assim como os demais experimentos desta pesquisa, a remoção de matéria orgânica foi analisada em termos de DQO, e os resultados de sua remoção estão apresentados na Tabela 5.42 e nas Figuras 5.57 e 5.58.

Tabela 5. 42 – Variação dos valores de DQO, eficiência de remoção e DQO removida nos ensaios do Experimento III.

Ensaio	Amostra	DQO (mg/L)	Eficiência (%)	DQO _R ¹⁹ (mg)
III.A (c;45) ⁽¹⁾	t0	73		
	t10	51	30	332
	t20	63	13	147
III.B (c;90)	t0	91	21	283
	t10	72		
III.C (cc;45)	t0	119		
	t10	104	13	230
	t20	102	15	262
III.D (cc;90)	t0	107	26	425
	t10	79		

Nota: (1) sentido do fluxo – c: corrente; cc: contracorrente – e vazão de esgoto (L/h).

Figura 5. 57 – Variações dos valores de DQO nos ensaios do Experimento III.

¹⁹ Valor de DQO removida durante a execução dos ensaios, tanto pela oxidação de O₃ como por *stripping*.

Figura 5. 58 – Eficiência de remoção de DQO nos ensaios do Experimento III.

A maior eficiência de remoção de DQO ocorreu no ensaio III.A – vazão de esgoto de 45 L/h e fluxo corrente – para o tempo de contato de 10 minutos. Porém, quando o tempo deste ensaio atingiu 20 minutos, houve queda nessa eficiência de 30% para 13%. Vale destacar que foi observado nos ensaios dos Experimentos I e II queda similar da eficiência de remoção de DQO quando o tempo de contato estava próximo a 15 minutos. O mesmo não foi observado no ensaio III.C – vazão de esgoto de 45 L/h e fluxo contracorrente – o aumento no tempo de contato de 10 para 20 minutos resultou no acréscimo de apenas 2% na remoção de DQO.

O aumento da vazão de esgoto de 45 L/h para 90 L/h resultou em duas situações distintas de acordo com o sentido do fluxo de esgoto empregado: na primeira, entre os ensaios III.A e III.B, houve queda da eficiência de remoção de DQO de 30% para 21%. No segundo, entre os ensaios III.C e III.D, ocorreu aumento nesta eficiência de 13% para 26%.

Quanto à modificação no sentido do fluxo de esgoto, quando este passou de corrente para contracorrente e a vazão de esgoto foi de 45 L/h, foi observada queda na eficiência de remoção de 30% para 15%. Quando a vazão de esgoto foi de 90 L/h, esta mudança no sentido do fluxo de esgoto resultou em um aumento de apenas 5%. Nos

ensaios com tempo de contato de 20 minutos, ensaios III.A e III.C, o aumento na eficiência de remoção de DQO foi ainda menor e igual a 2%, passando de 13% para 15%.

E com relação a massa de DQO removida, a maior remoção ocorreu para o ensaio III.D cuja vazão de esgoto foi de 90 L/h e fluxo de esgoto contracorrente.

5.4.2. Inativação de microrganismos indicadores

Os microrganismos indicadores examinados neste terceiro experimento foram os mesmos dos experimentos anteriores: *E. coli*, colifagos e *C. perfringens*. Os resultados da inativação se encontram na Tabela 5.43 e nos gráficos das Figuras 5.59 e 5.60.

Tabela 5. 43 – Inativação de microrganismos indicadores nos ensaios do Experimento III.

Ensaio	t (min)	<i>E. coli</i> (log)	Colifagos Ef.(%)	<i>C. perfringens</i> (log)	Ct mg.min/L
III.A	10	4,6	100	1,0	37
(c;45) ⁽¹⁾	20	4,6	100		160
III.B (c;90)	10	3,8	100	0,9	44
III.C	10	5,1	99,7143	0,5	36
(cc;45)	20	3,2	100		158
III.D (cc;90)	10	5,6	100	0,6	44

Nota: (1) sentido do fluxo e vazão de esgoto (L/h).

Figura 5. 59 – Inativação de microrganismos indicadores nos ensaios com tempo de contato de 10 minutos do Experimento III.

Figura 5. 60 - Inativação de microrganismos indicadores nos ensaios com tempo de contato de 20 minutos do Experimento III.

Assim como nos ensaios em batelada A7, A8, B2, B5 e B6 do Experimento II, 100% de inativação de colifagos também foi atingida nos ensaios realizados em fluxo de esgoto contínuo, exceção feita ao ensaio III.C realizado com tempo de contato de 10 minutos. Com relação à inativação de *E. coli*, os resultados variaram de 3,2 log (ensaio III.C, Ct = 158 mg.min/L) a 5,6 log (ensaio III.D, Ct = 44 mg.min/L). Diferente dos resultados destes indicadores, a máxima inativação de *C. perfringens* conseguida foi de apenas 1 log (ensaio III.A, Ct = 37 mg.min/L), confirmando que este indicador é resistente à ação bactericida do ozônio.

O aumento da vazão de esgoto de 45 L/h para 90 L/h, quando o fluxo de esgoto utilizado foi corrente, diminuiu as eficiências de inativação de *E. coli* e *C. perfringens*, respectivamente, de 4,6 log (Ct = 37 mg.min/L) para 3,8 (Ct = 44 mg.min/L) e de 1 log (Ct = 37 mg.min/L) para 0,9 log (Ct = 44 mg.min/L). Ocorreu o inverso quando o fluxo de esgoto foi contracorrente, aumento nestas eficiências de 5,1 log (Ct = 36 mg.min/L) para 5,6 log (Ct = 44 mg.min/L) e de 0,5 log (Ct = 36 mg.min/L) para 0,6 log (Ct = 44 mg.min/L), respectivamente para *E. coli* e *C. perfringens*.

Ao trocar o sentido de escoamento de esgoto de corrente para contracorrente, a eficiência de inativação de *E. coli* aumentou de 4,6 log (Ct = 37 mg.min/L) para 5,1 log (Ct = 36 mg.min/L), quando utilizada vazão de esgoto de 45 L/h. E aumentou de 3,8 log (Ct = 44 mg.min/L) para 5,6 log (Ct = 44 mg.min/L), quando esta vazão era de 90 L/h. As eficiências de inativação de *C. perfringens* reduziram em ambas as situações: de 1 log (Ct = 37 mg.min/L) para 0,6 log (Ct = 44 mg.min/L) e de 0,9 log (Ct = 44 mg.min/L) para 0,6 log (Ct = 44 mg.min/L).

5.4.3. Balanço de massa do ozônio dissolvido

Os resultados do balanço de massa realizado com o ozônio está apresentado na Tabela 5.45 e na Figura 5.61.

Tabela 5. 44 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento III.

Ensaio	$M_A^{(1)}$ (mg)	$M_{OFF-GAS}^{(2)}$ (mg)	$M_R^{(3)}$ (mg)	$M_T^{(4)}$ (mg)	$M_C^{(5)}$ (mg)	% Transferida	% Consumida
III.A (c;45;10) ⁽⁶⁾	150	39	0,0	111	111	74,3	74,2
III.A (c;45;20)	300	60	0,0	240	239	79,8	79,8
III.B (c;90;10)	150	17	1,0	133	131	88,4	87,6
III.C (cc;45;10)	150	42	1,0	108	106	71,7	70,8
III.C (cc;45;20)	300	62	1,0	238	238	79,4	79,2
III.D (cc;90;10)	150	16	1,0	134	133	89,1	88,4

Notas: (1) massa de ozônio aplicado; (2) massa de ozônio no *off-gas*; (3) massa de ozônio residual; (4) massa de ozônio transferido; (5) massa de ozônio consumido; (6) sentido do fluxo; vazão de esgoto; tempo de contato.

Figura 5. 61 – Balanço de massa do ozônio dissolvido nos ensaios do Experimento III.

As porcentagens de ozônio consumido durante os ensaios do Experimento III foram acima de 70% do total aplicado, independentes da vazão e do sentido do fluxo de esgoto adotado. Este consumo variou de 106 a 133 mg de ozônio, quando aplicado 150 mg, e igual a 239 mg de ozônio, quando aplicado 300 mg de ozônio.

O aumento da vazão de esgoto de 45 L/h para 90 L/h implicou no aumento da massa do ozônio consumido, seja o sentido do fluxo de esgoto corrente ou

contracorrente. Comparando os resultados dos ensaios III.A e III.B, verifica-se que 20 mg de ozônio foram consumidos a mais com o aumento da vazão de esgoto. A porcentagem de ozônio consumido passou de 74,2% para 87,6%. Comparando os resultados dos ensaios III.C e III.D, esta porcentagem passou de 70,8% para 88,4%, correspondendo a um aumento no consumo de ozônio de 27 mg.

Com relação à mudança de sentido do fluxo de esgoto de corrente para contracorrente, não foi observada variações significativas nos resultados determinados. Por exemplo, quando utilizada vazão de ozônio de 45 L/h, o consumo de ozônio diminuiu 5 mg, e quando a vazão foi de 90 L/h, ocorreu aumento no consumo de ozônio de apenas 2 mg para o tempo de contato de 10 minutos e diminuição neste consumo de 1 mg para o tempo de contato de 20 minutos.

5.4.4. Parâmetros físico-químicos

Os valores de temperatura variaram de 23°C a 24,5°C e não interferiram diretamente nos resultados apresentados nas Tabelas 5.40 e 5.41.

Os valores de pH medidos estiveram acima de 6,8 e, como nos resultados dos ensaios dos dois primeiros experimentos, aumentaram após a ozonização do efluente anaeróbio, mas não tão intensamente. A maior variação foi observada durante o ensaio III.C, em que o pH variou de 7,07 a 7,23. Segundo U.S. EPA (1999b), valores de pH compreendidos entre 6 e 9 não afetam a eficiência de inativação de bactérias e vírus.

A alcalinidade total apresentou valores elevados entre 126 e 238 mg CaCO₃/L. Como comentado anteriormente, valores desta magnitude são responsáveis por inibir o processo de formação de radicais livres, reduzindo a velocidade de decomposição do ozônio e favorecendo a reação molecular ou direta. A ação desinfetante do ozônio é maior na forma molecular que aquela na forma radicalar.

Como característico de efluentes de reatores UASB, as concentrações de sólidos determinadas foram elevadas, chegando a 4.100 mg/L de sólidos totais. A constituição destes sólidos era basicamente de dissolvidos e voláteis e, mesmo assim, as concentrações de sólidos suspensos foram altas e variaram de 153 a 330 mg/L, o que

pôde ter prejudicado a inativação dos microrganismos indicadores, principalmente a do *C. perfringens*. Os gráficos das Figuras 5.62 a 5.64 apresentam estas composições.

Figura 5. 62 – Valores das concentrações de sólidos totais nos ensaios do Eperimento III. (a) efluente anaeróbio; (b) efluente ozonizado.

Figura 5. 63 – Valores das concentrações de sólidos suspensos nos ensaios do Eperimento III. (a) efluente anaeróbio; (b) efluente ozonizado.

Figura 5. 64 – Valores das concentrações de sólidos dissolvidos nos ensaios do Eperimento III. (a) efluente anaeróbico; (b) efluente ozonizado.

De acordo com os resultados ilustrados nas Figuras 5.62 a 5.64, a variação da vazão de esgoto de 45 L/h para 90 L/h, bem como a inversão do sentido de seu fluxo, não afetaram nos resultados relativos à composição e remoção de sólidos.

Ainda a respeito da presença de sólidos em suspensão, a turbidez foi reduzida durante os ensaios com sistema operado em fluxo de esgoto contínuo conforme pode ser observado na Figura 5.65, destacando o resultado do ensaio III.B, em que a turbidez passou de 51 NTU para 28 NTU.

Figura 5. 65 – Valores de turbidez nos ensaios do Experimento III.

5.4.5. Comparação entre batelada e contínuo

Uma das finalidades destes ensaios em fluxo contínuo foi de comparar seus resultados aos daqueles realizados em batelada. Os ensaios A4 e B5 do Experimento II tiveram as mesmas características – vazão de ozônio, tempo de contato e dose de ozônio aplicado – que os ensaios deste experimento. A comparação entre estes ensaios está apresentada nos gráficos das Figuras 5.66 a 5.69.

Figura 5. 66 – Comparação entre Batelada e contínuo: remoção de turbidez.

Figura 5. 67 – Comparação entre batelada e contínuo: remoção de DQO.

Figura 5. 68 – Comparação entre batelada (ensaio A4 e B5) e contínuo: inativação de microrganismos indicadores.

Figura 5. 69 – Comparação entre batelada e contínuo: concentração de ozônio consumido.

Quanto à remoção de turbidez (Figura 5.66), verificou-se que os ensaios em batelada foram mais eficientes que os ensaios em fluxo contínuo para sua remoção. Além disso, os valores da turbidez após a ozonização do efluente anaeróbico foram mais baixos nos ensaios A4 e B5, respectivamente iguais a 19 e 11 NTU.

Observando o gráfico da Figura 5.67a, as maiores variações nas concentrações de DQO ocorreram nos ensaios em batelada A4 e B5. Isso se repete em termos de

eficiência de remoção de DQO. Com relação à qualidade final do efluente, os valores de DQO do efluente ozonizado nos ensaios A4 e B5 foram de 69 mg/L e 71 mg/L, enquanto nos ensaios do Experimento III, estes valores variaram de 51 mg/L a 104 mg/L.

Foi observada maior remoção de turbidez e DQO nos ensaios realizados em batelada, o que nem sempre aconteceu quanto à inativação dos microrganismos indicadores estudados nesta pesquisa. Quando o tempo de contato foi de 10 minutos, os resultados de inativação de *E. coli* foram superiores nos ensaios de fluxo contínuo, variando de 3,8 log (Ct = 44 mg.min/L) a 5,6 log (Ct = 44 mg.min/L), contra 3,3 log (48 mg.min/L) do ensaio em batelada A4. Porém, o contrário aconteceu quando o tempo de contato foi de 20 minutos: inativação de 5,3 log (148 mg.min/L) durante o ensaio em batelada B5 e de 3,2 log (Ct = 158 mg.min/L) e de 4,6 log (Ct = 160 mg.min/L) dos ensaios III.A e III.C realizados em fluxo de esgoto contínuo.

Com relação à inativação de colifagos e *C. perfringens*, não foram observadas diferenças significativas entre os resultados pela mudança do tipo de escoamento.

5.4.6. Ensaios com corante azul de metileno

A solução de azul de metileno foi injetada na coluna de ozonização, preenchida com água de abastecimento, para observar a sua dispersão neste líquido medindo o tempo para que esta solução preenche-se toda a coluna de ozonização, o tempo em que ocorreu a sua homogeneização e, após ligar o gerador de ozônio, o tempo para que o ozônio oxidasse toda a massa do azul de metileno. A Tabela 5.45 apresenta o resumo destes ensaios – tempo para homogeneização e consumo do corante azul de metileno –, e as Figuras 5.70 a 5.79 apresentam as seqüências de fotografias de cada ensaio realizado com o corante azul de metileno.

Tabela 5. 45 – Resumo dos ensaios com corante azul de metileno.

Tempo	B.1	B.4	C.1.45	C.4.45	C.1.90	C.4.90	CC.1.45	CC.4.45	CC.1.90	CC.4.90
t1	85s	23s	291s	194s	190s	124s	174s	140s	140s	125s
t2	116s	55s	115s	65s	157s	60s	147s	68s	123s	45s

t1: tempo para corante se homogeneizar em toda a coluna de ozonização; t2: tempo para o ozônio oxidar o azul de metileno.

Figura 5. 70 – Ensaio B.1: Batelada e vazão de gás de 1 L_g/min. (a) injeção; (b) 10s; (c) 50s, corante em toda a coluna; (d) 85s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 116s, tempo para oxidação do corante.

Figura 5. 71 – Ensaio B.4: Batelada e vazão de gás de 4 L_g/min. (a) injeção; (b) 10s; (c) 19s, corante em toda a coluna; (d) 47s, homogeneização do corante; (e) 30s após ligado o gerador de ozônio; (f) 55s, tempo para oxidação do corante.

Figura 5. 72 – Ensaio C.1.45: Corrente, vazão de gás de 1 L_g/min e vazão de água de 45 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 101s, corante em toda a coluna; (d) 291s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 115s, tempo para oxidação do corante.

Figura 5. 73 – Ensaio C.4.45: Corrente, vazão de gás de 4 L_g/min e vazão de água de 45 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 79s, corante em toda a coluna; (d) 194s, homogeneização do corante; (e) 30s após ligado o gerador de ozônio; (f) 65s, tempo para oxidação do corante.

Figura 5. 74 – Ensaio C.1.90: Corrente, vazão de gás de 1 L_g/min e vazão de água de 90 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 91s, corante em toda a coluna; (d) 190s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 157s, tempo para oxidação do corante.

Figura 5. 75 – Ensaio C.4.90: Corrente, vazão de gás de 4 L_g/min e vazão de água de 90 L/h. (a) injeção; (b) 10s. (c) 84s, corante em toda a coluna; (d) 124s, homogeneização do corante; (e) 30s após ligado o gerador de ozônio; (f) 60s, tempo para oxidação do corante.

Figura 5. 76 – Ensaio CC.1.45: Corrente, vazão de gás de 1 L_g/min e vazão de água de 45 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 95s, corante em toda a coluna; (d) 171s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 147s, tempo para oxidação do corante.

Figura 5. 77 – Ensaio CC.4.45: Corrente, vazão de gás de 4 L_g/min e vazão de água de 45 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 52s, corante em toda a coluna; (d) 140s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 68s, tempo para oxidação do corante.

Figura 5. 78 – Ensaio CC.1.90: Corrente, vazão de gás de 1 L_g/min e vazão de água de 90 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 78s, corante em toda a coluna; (d) 140s, homogeneização do corante; (e) 60s após ligado o gerador de ozônio; (f) 123s, tempo para oxidação do corante.

Figura 5. 79 – Ensaio CC.4.90: Corrente, vazão de gás de 4 L_g/min e vazão de água de 90 L/h. (a) injeção; (b) 10s; (c) 50s, corante em toda a coluna; (d) 125s, homogeneização do corante; (e) 30s após ligado o gerador de ozônio; (f) 45s, tempo para oxidação do corante.

De acordo com o que foi observado nestes ensaios, o corante se difundia rápida e homogeneamente no meio líquido em todos os ensaios, e o tempo para que isso ocorresse era inversamente proporcional às vazões aplicadas de ar e água. O mesmo foi observado quando o gerador de ozônio era ligado e iniciava-se o consumo da solução de azul de metileno. Não foram observadas zonas mortas na coluna de ozonização durante estes ensaios, uma vez que o corante se difundiu por todo o volume da coluna de ozonização e foi totalmente consumido após o gerador de ozônio ser ligado.

Os tempos para homogeneização e consumo do azul de metileno nos ensaios em batelada foram mais baixos que dos ensaios de fluxo contínuo. Além disso, o aumento da vazão de ar de 1 L_g/min (60 L_g/h) para 4 L_g/min (240 L_g/h) reduziu estes tempos em todos os ensaios. O tempo inicial (t₁) para a solução do corante se homogeneizar na coluna de ozonização sugere que o início da ozonização seja precedida da injeção de ar para o efluente se homogeneizar, ou que este tempo seja acrescido ao tempo de contato da ozonização e proporcional a vazão de gás adotada.

Nos ensaios de fluxo contínuo corrente e contracorrente foi observado que o aumento da vazão do líquido de 45 L/h para 90 L/h reduzia o tempo de homogeneização e de consumo do corante, e isto foi mais acentuado nos ensaios de fluxo corrente.

6. Conclusões

- Os valores das características hidrodinâmicas das bolhas de ozônio – concentração, velocidade e diâmetro – foram proporcionais às vazões de ozônio aplicadas, nas condições operacionais em que foram realizados os ensaios desta pesquisa.
- As concentrações de bolhas de ozônio calculadas ao longo da altura da coluna de ozonização foram consideradas constantes, independente da vazão aplicada de ozônio e do nível de água adotado. Isto, provavelmente, ocorreu devido à forma cilíndrica da coluna de ozonização e ao seu diâmetro relativamente pequeno que distribuíram o volume de bolhas de ozônio injetado uniformemente ao longo da altura da coluna.
- As velocidades das bolhas de ozônio calculadas ao longo da coluna de ozonização apresentaram comportamento oscilante e com tendência de diminuir com o aumento da altura. Isto provavelmente ocorreu devido a fenômenos de coalescência e ruptura/quebra de bolhas que, respectivamente, aumentam e diminuem as velocidades das bolhas.
- Os diâmetros das bolhas de ozônio tendem a aumentar com o aumento da posição das bolhas de ozônio na coluna de ozonização.
- Os microrganismos *C. perfringens* foram mais resistentes à ação bactericida do ozônio que *E. coli* e colifagos. Para o *C. perfringens* foi alcançada eficiência máxima de 2 log, enquanto para *E. coli* e colifagos foram obtidas eficiências máximas de 6,1 log e de 100% respectivamente.
- Os resultados de transferência de ozônio foram satisfatórios e isso ocorreu, provavelmente, devido às características hidrodinâmicas e físicas da coluna de

ozonização, bem como ao difusor poroso que distribuiu uniformemente as bolhas ao longo da altura da coluna de ozonização. Foram conseguidos resultados próximos a 100%.

- Comparando os resultados do ensaio em batelada com os contínuos corrente e contracorrente, de maneira geral, pode-se afirmar que os resultados foram semelhantes, e a escolha entre um deles dependerá de fatores econômicos e operacionais.

7. Recomendações

Algumas recomendações devem ser feitas para realização de pesquisas futuras:

- Realizar ensaios de velocimetria a laser e de medição da concentração das bolhas de ozônio variando o tamanho da seção transversal da coluna de ozonização, bem como sua geometria.
- Desenvolver técnica ou equipamento para recolher o *off-gas*, caracterizar a sua composição e, então, verificar a influência do *stripping* na remoção de DQO, associando os resultados à vazão aplicada de ozônio.
- Avaliar o consumo de ozônio para efluentes provenientes de outros tipos de tratamento secundário com diferentes concentrações de sólidos.
- Devido à rápida dispersão do azul de metileno na água, utilizar outro traçador para caracterização hidrodinâmica dos ensaios de ozonização realizados em sistema contínuo, como exemplo cloreto de sódio.
- Utilizar outros microrganismos mais resistentes para avaliar a eficiência do ozônio na desinfecção de esgoto sanitário.

8. Referência Bibliográfica

- APHA, AWWA; WPCF (1998). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 20th. Ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. (2002). *Como fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 2^a ed. Campinas, SP. Editora da UNICAMP, 2002.
- BILOTTA, P. (2000). *Estudo Comparativo da Ação do Ozônio e Radiação Ultravioleta na Desinfecção de Esgoto Sanitário*. 130p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2000.
- BLACK, J. G. (2002). *Microbiologia: Fundamentos e Perspectivas*. 4^a edição. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan.
- CHIANG, P. C.; KO, Y. W.; LIANG, C. H.; CHANG, E. E. (1999). Modeling an Ozone Bubble Column for Predicting its Disinfection Efficiency and Control of DBP Formation. *Chemosphere*, v.39, n.1, pp. 55-70.
- COLETTI, F. J. (2003). *Inativação de microrganismos indicadores presentes em efluentes secundários de esgoto sanitário com radiação ultravioleta*. 239 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2003.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1990). *Determinação de Colifagos em Amostras de Água*. Método de Ensaio L5/225. São Paulo: CETESB, 1990. 24p.

- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1993). *Clostridium perfringens: Determinação em Amostras de Água pela Técnica dos Tubos Múltiplos*. Método de Ensaio L5/213. São Paulo: CETESB, julho, 1993. 27p.
- CORONA-VASQUEZ, B.; SAMUELSON, A.; RENNECKER, J. L.; MARÍÑAS, B. J. (2002). Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine. *Water Research*, v.36, n.16, pp.4053-4063.
- COSTA, H. S. (2003). *Estudo do Comportamento do Processo de Ozonização como Pós-Tratamento de Efluentes de Sistema de Tratamento Anaeróbio de Águas Residuárias Domiciliares*. 295p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2002.
- DANIEL, L. A. (2001). Coordenador. *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. Rima. São Carlos – SP. 2001.
- DIAS, V. D. (2001). *Radiação Ultravioleta e ozônio aplicados como métodos alternativos de desinfecção de efluentes de esgoto sanitário*. 150p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2001.
- DOW, S.M.; BARBEAU, B.; VON GUNTEN, U.; CHANDRAKANTH, M.; AMY G.; HERNANDEZ, M. (2006). The Impact of Selected Water Quality Parameters on the Inactivation of *Bacillus Subtilis* Spores by Monochloramine and Ozone. *Water Research*, v.40, n.2, pp.373-382.
- DRIEDGER, A. M.; STAUB, E.; PINKERNELL, U.; MARÍÑAS, B. J.; KÖSTER, W.; VON GUNTEN, U. (2001a). Inactivation of *Bacillus subtilis* Spores and Formation of Bromate during Ozonation. *Water Research*, v.35, n.12, pp.2950-2960.
- DRIEDGER, A. M.; RENNECKER, J. L.; MARÍÑAS, B. J. (2001b). Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts with Ozone and Monochloramine at Low Temperature. *Water Research*, v.35, n.1, pp.41-48.
- FERREIRA, I. V. L. (2005). *Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário*. 160p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.
- GADOTTI, R. F. (2003). *Pós-Tratamento de Efluente de Reator Anaeróbio Compartimentado por Oxidação com Ozônio precedendo Biofiltro Aerado*

Submerso. 180p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2003.

- GEHR, R.; WAGNER, M.; VEERASUBRAMANIAM, P.; PAYMENT, P. (2003). Disinfection Efficiency of Peracetic Acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research*, v.37, pp.4573-4586.
- GLAZE, W. H. (1987). Drinking-water Treatment with Ozone. *Environment Science Technology*, v.21, n.3, p.224-229.
- GONÇALVES, R. F. (2003). Coordenador. *Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de microrganismos patogênicos e substâncias nocivas. Aplicações para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia*. ABES. Rio de Janeiro – RJ. 2003.
- GUROL, M. D. (1985). Factors Controlling the Removal of Organic Pollutants in Ozone Reactors. *Journal AWWA*, ago, pp. 55-60.
- GYUREK, L. L. & FINCH G. R., Modeling water treatment chemical disinfection kinetics, *Journal of Environmental Engineering*. ASCE, 124 (9), 783-793, 1998.
- HERRMENN, L. C. P. (2001). *Comportamento de Sistemas de Ozonização em Regime de Escoamento em Co-corrente e Contracorrente: Análise de Sensibilidade das Constantes de Transferência de Massa e Decaimento de Ozônio na Fase Líquida*. São Paulo. 173p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- HOM, L. W. (1972). Kinetics of Chlorine Disinfection of an Ecosystem. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, American Society of Civil Engineers , 98(SA1): 183-194.
- HUNT, N. K. & MARIÑAS, B. J. (1997). Inactivation of *Escherichia coli* with Ozone Chemical and Inactivation Kinetics. *Water Research*, v.31, n.6, p.1355-1362.
- HUNT, N. K. & MARIÑAS, B. J. (1999). Inactivation of *Escherichia coli* with Ozone Chemical and Inactivation Kinetics. *Water Research*, v.33, n.11, pp. 2633-2641.
- INOUE, M. R. (2001). *Caracterização Hidrodinâmica de Colunas de Ozonização Operando em Regime de Escoamento em Contracorrente*. São Paulo, 150p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

- JAKUBOWSKI, C. A.; ATKINSON, B. W.; DENNIS, P.; EVANS, G. M. (2003). Ozone Mass Transfer in a Confined Plunging Liquid Jet Contactor. *Ozone: Science and Technology*, v.25, n.1, pp. 1-12.
- JOHN, D. E.; HAAS, C. N.; NWACHUKU, N.; GERBA, C. P. (2005). Chlorine and Ozone Disinfection of *Encephalitozoon intestinalis* Spores. *Water Research*, v.39, pp. 2369-2375.
- KANJO, Y. et al. (2000). Inactivation of *Cryptosporidium spp.* with Ozone and Ultraviolet Irradiation Evaluated by *in vitro* Excystation and Animal Infectivity. *Water Science and Technology*, v.41, n.7, pp. 119-125.
- LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. (1991). *Ozone in Water Treatment*. American Water Works Association – AWWA, Michigan.
- LARSON, M. A.; MARIÑAS, B. J. (2003). Inactivation of *Bacillus subtilis* Spores with Ozone and Monochloramine. *Water Research*, v.37, pp. 833-844.
- LAZAROVA, V. et al. (1998). Advanced Wastewater Disinfection Technologies: Short and Long Term Efficiency. *Water Science and Technology*, v.38, n.12, pp. 109-117.
- LAZAROVA, V. et al. (1999). Advanced Wastewater Disinfection Technologies: State of the Art and Perspectives. *Water Science and Technology*, v.40, n.4-5, pp. 203-213.
- LIMA, A. C. M. (2003). *Caracterização da Estrutura Turbulenta em Escoamentos Aerados em Canal de Forte Declividade com Auxílio de Técnicas de Velocimetria a Laser*. 387p. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2003.
- LINGIREDDY, S. (Ed.). (2002). *Control of Microorganisms in Drinking Water*. ASCE Publications. Disponível: <http://books.google.com/books?q=&as_brr=0>. Acesso em 25 de novembro de 2006.
- MASTEN, S. J. & DAVIES, S. (1994). The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewater. *Environmental Science Technology*. 28:180A–185A.
- MAUSTELLER, J. W. (1989). *Ozone*. MSA Research Corporation, 1989.
- METCALF, L.; EDDY, H. P. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. Mc Graw – Hill, 4^a ed.

- MITANI, M. M.; KELLER, A. A.; SANDALL, O. C.; RINKER, R. G. (2005). Mass Transfer of Ozone Using a Microporous Diffuser Reactor System. *Ozone: Science and Technology*, v.27, n.1, pp. 45 - 51.
- MORUZZI, R. B. (2005). *Avaliação da Influência da Distribuição de Tamanho de Partículas e do Binômio Velocidade/Tempo de Detenção na Zona de Reação no Desempenho da Flotação com Utilização de Sonda Ultra-Sônica e Técnica de Análise por Imagem*. 240p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.
- OLIVIERI, R. F.; RIBEIRO, S. (1993). Ozônio na Desinfecção em Sistemas de Tratamento de Água. In: *Seminário Internacional – Desinfecção de Águas de Abastecimento e Residuárias em Países em Desenvolvimento*, v.1, Belo Horizonte, 1993. Anais. Minas Gerais, ABES, pp. 263-273.
- PASSIG, F. H. (2005). *Reator Anaeróbio Híbrido para o Tratamento de Esgoto sanitário*. 155p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.
- PAYMENT, P.; FRANCO, E. (1993). *Clostridium perfringens* and somatic coliphages as indicators of the efficiency of drinking water treatment for viruses and protozoan cysts. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 59, n. 8, p. 2418-2424.
- PIMENTEL, V. E. (1999). Medida de Velocidade de Escoamentos Aerados por Meio de Tubos de Pitot. *Simpósio de Iniciação Científica*. São Paulo. Universidade de São Paulo.
- RAJALA-MUSTONEN, R. L.; HEINONEN-TANSKI, H. (1995). Effect of Advanced Oxidation Processes on Inactivation of Coliphages. *Water Science Technology*, v.31, n. 5-6, pp. 131-134.
- RAKNESS, K. L. (Ed.). (2005). *Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation, and Optimization*. 302p. American Water Works Association (AWWA). Disponível: <http://books.google.com/books?q=&as_brr=0>. Acesso em 25 de novembro de 2006.
- RENNECKER, J. L.; CORONA-VASQUEZ, B.; DRIEDGER, A. M.; RUBIN, S. A.; MARÍÑAS, B. J. (2001). Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts with Sequential Application of Ozone and Combined Chlorine. *Water Science Technology*, v.43, n. 12, pp. 167-170.

- SALLA, M. R. (2006). *Sistema de Ozonização em Esgoto Domiciliar: Estudo da Hidrodinâmica e das Respostas Oscilantes de DQO*. 200p. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006.
- SARTORI, L. (2004). *Adequação da Qualidade Microbiológica de Efluentes de Tratamento Secundário de Esgoto Sanitário pela Aplicação dos Desinfetantes Ozônio, Permanganato de Potássio e Ácido Peracético*. 200p. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.
- SINGER, P. C.; HULL, C. S. (2000). *Modeling Dissolved Ozone Behavior in Ozone Contactors*. American Water Works Association (AWWA). Denver, USA.
- SOUZA, J. B. *Avaliação de Métodos para Desinfecção de Água, empregando Cloro, Ácido Peracético, Ozônio e o Processo de Desinfecção Combinado Ozônio/Cloro*. 176p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- TYRREL, S.A.; RIPPEY, S.R.; WATKINS, W.D. (1995). Inactivation of bacterial and viral indicators in secondary sewage effluents, using chlorine and ozone. *Water Research*. v. 29, n. 11, pp. 2483-2490.
- U.S. EPA (1986). U.S. Environmental Protection Agency. *Municipal Wastewater Disinfection Design Manuals*. Cincinnati, Ohio. EPA-625/1-86-021
- U.S. EPA (1999a). U.S. Environmental Protection Agency. *Ozone Disinfection – Wastewater Technology Fact Sheet*. Washington, D.C. EPA-832/R-99-063.
- U.S. EPA (1999b). U. S. Environmental Protection Agency. *Guidance Manual- Alternative Disinfections and Oxidants*. Washington, D. C. EPA-815/R-99-014.
- VENCZEL, L.V.; ARROWOOD, M.; HURD, M.; SOBSEY, M.D. (1997). Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts and *Clostridium perfringens* spores by a mixed-oxidant disinfectant and by free chlorine. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 63, n. 4, p. 1598-1601.
- WEF (1996). *Wastewater Disinfection – Manual of Practice FD-10*. Water Environment Federation. Alexandria (VA) – USA.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (2000). Guidelines for the microbiological quality of treated wastewater used in agriculture: recommendations for revising WHO guidelines. *Bulletin of the World Health Organization*, v.78, n.9, pp. 1104-16.
- WU, J.; DOAN, H. (2005). Disinfection of recycled red-meat-processing wastewater by ozone. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 80: 828-833.

- ZHOU, H.; SMITH, D. W. (2000). Ozone Mass Transfer in Water and Wastewater Treatment: Experimental Observations Using a 2D Laser Particle Dynamics Analyzer. *Water Research*, v.34 n.3, pp. 909-921.

APÊNDICE

Tabela A. 1 – Produção de ozônio.

Vazão (L/min)	P (gO ₃ /h)			D (mg/L)		
	clouna	off-gas	TOTAL	clouna	off-gas	TOTAL
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,16	0,01	0,17	3,09	1,39	4,48
2	0,20	0,01	0,21	3,81	1,40	5,21
3	0,28	0,01	0,29	5,35	1,65	7,00
4	0,37	0,01	0,38	7,03	1,40	8,43
5	0,47	0,01	0,48	8,89	1,40	10,29
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,45	0,01	0,46	8,59	1,37	9,96
2	0,79	0,01	0,80	14,94	1,72	16,66
3	0,83	0,01	0,84	15,78	1,75	17,53
4	0,88	0,01	0,89	16,72	1,65	18,37
5	1,16	0,01	1,16	21,88	1,65	23,53
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,82	0,01	0,83	15,62	1,59	17,20
2	1,39	0,01	1,40	26,30	1,56	27,86
3	1,45	0,01	1,45	27,41	1,56	28,97
4	1,67	0,01	1,68	31,58	1,59	33,17
5	2,10	0,01	2,10	39,72	1,50	41,22
0	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
1	1,33	0,01	1,33	25,11	1,72	26,83
2	2,03	0,01	2,04	38,39	1,75	40,14
3	2,28	0,01	2,29	43,22	1,78	44,99
4	2,81	0,01	2,82	53,28	1,84	55,11
5	2,98	0,01	2,98	56,38	1,63	58,01

Tabela A. 2 – Concentração de bolhas de ozônio, % (NA=1,02m).

h (m)	Ensaio A/E	Ensaio B/F	Ensaio C	Ensaio D
0,97	5,20	0,90	1,12	3,48
0,87	5,26	1,09	1,26	3,66
0,77	4,99	0,70	0,91	3,46
0,67	4,95	0,84	1,05	3,63

0,57	4,84	0,75	0,96	3,19
0,47	4,86	0,85	1,06	3,64
0,37	4,97	0,92	1,26	3,34
0,27	4,52	0,66	0,95	3,14
0,17	4,25	0,75	0,77	2,82

Tabela A. 3 – Concentração de bolhas de ozônio, % (NA=1,52m).

h (m)	Ensaio G	Ensaio H	Ensaio I	Ensaio J	Ensaio K	Ensaio L
1,47	0,63	1,87	0,69	3,60	1,18	2,33
1,37	0,64	1,86	0,55	3,51	0,88	2,37
1,27	0,79	2,11	0,59	3,82	1,18	2,55
1,17	0,72	1,74	0,46	3,31	1,01	2,48
1,07	0,72	1,72	0,46	3,41	0,62	2,44
0,97	0,47	1,75	0,53	3,69	0,97	2,51
0,87	0,70	1,83	0,72	3,60	0,86	2,26
0,77	0,49	1,51	0,51	3,23	0,80	2,17
0,67	0,42	1,57	0,55	3,41	0,82	2,11
0,57	0,41	1,50	0,47	3,07	0,56	1,99
0,47	0,62	1,74	0,68	3,50	1,18	2,14
0,37	0,34	1,40	0,33	3,25	0,58	1,89
0,27	0,46	1,61	0,26	3,12	0,80	1,93
0,17	0,23	1,47	0,25	3,21	0,78	1,81

Tabela A. 4 – Concentração de bolhas de ozônio, % (NA=1,92m).

h (m)	Ensaio M	Ensaio N	Ensaio O	Ensaio P	Ensaio Q	Ensaio R
1,87	1,04	3,22	1,00	5,06	1,73	4,14
1,77	0,91	3,40	0,78	4,86	1,49	3,72
1,67	0,75	3,19	0,45	4,58	1,50	3,82
1,57	0,86	3,49	0,63	5,08	1,45	3,76
1,47	0,97	3,45	0,72	4,89	1,67	3,96
1,37	0,65	3,21	0,31	4,71	1,38	3,51
1,27	0,96	3,45	0,56	4,47	1,30	3,44
1,17	0,78	3,25	0,79	4,64	1,62	3,47
1,07	0,66	3,44	0,62	4,48	1,26	3,22
0,97	0,84	3,13	0,45	4,40	1,32	3,41
0,87	0,79	3,35	0,61	4,57	1,41	3,61
0,77	1,03	3,77	0,81	5,01	1,53	3,52
0,67	0,77	3,14	0,76	4,43	1,31	3,58
0,57	0,90	3,33	0,63	4,41	1,40	3,66
0,47	0,79	2,97	0,86	4,20	1,34	3,54

0,37	0,70	2,70	0,51	4,01	1,17	3,39
0,27	0,86	3,10	0,72	3,95	1,43	3,57
0,17	0,87	3,29	0,55	4,01	1,16	3,36

Tabela A. 5 – Velocidades médias das bolhas de ozônio, cm/s (NA=1,02m).

h (m)	Ensaio A/E	Ensaio B/F	Ensaio C	Ensaio D
0,97	9,11	8,45	8,41	9,07
0,87	9,14	9,04	8,98	9,18
0,77	9,09	8,67	9,01	9,18
0,67	9,23	8,71	9,01	9,09
0,57	9,23	9,02	9,15	9,22
0,47	9,81	9,13	9,34	9,62
0,37	9,53	9,33	9,46	9,45
0,27	9,41	8,84	8,84	9,24
0,17	10,04	9,51	9,67	9,99

Tabela A. 6 – Velocidades médias da bolhas de ozônio, cm/s (NA=1,52m).

h (m)	Ensaio G	Ensaio H	Ensaio I	Ensaio J	Ensaio K	Ensaio L
1,47	8,14	8,48	7,97	9,04	8,21	8,95
1,37	8,05	8,97	7,93	9,11	8,38	8,86
1,27	8,54	8,92	8,19	9,02	8,24	8,89
1,17	9,84	9,91	9,76	9,95	9,79	9,95
1,07	9,87	9,98	9,72	10,09	9,95	10,09
0,97	8,51	8,95	7,68	9,18	8,72	9,17
0,87	9,02	9,25	8,58	10,37	9,16	9,27
0,77	8,77	9,19	9,14	9,99	9,15	9,22
0,67	9,15	9,20	8,07	9,43	9,13	9,26
0,57	8,97	9,16	8,52	9,69	9,14	9,26
0,47	9,47	9,73	9,27	10,51	9,44	10,16
0,37	9,50	9,93	9,38	10,03	9,45	9,72
0,27	8,83	9,45	8,78	9,98	8,90	9,74
0,17	9,87	9,94	9,67	10,20	9,90	10,11

Tabela A. 7 – Velocidade média das bolhas de ozônio, cm/s (NA=1,92m).

h (m)	Ensaio M	Ensaio N	Ensaio O	Ensaio P	Ensaio Q	Ensaio R
1,87	8,51	8,72	8,38	8,88	8,61	8,88
1,77	8,67	8,95	8,24	9,04	8,79	8,95
1,67	8,49	8,97	8,36	8,96	8,64	8,97

1,57	8,65	9,18	8,42	9,41	8,78	9,20
1,47	8,40	9,00	7,40	9,09	8,83	9,00
1,37	8,09	8,87	7,99	9,00	8,77	8,99
1,27	8,69	9,04	8,65	9,49	8,90	9,19
1,17	9,67	9,76	9,62	9,99	9,72	9,93
1,07	9,45	9,84	8,29	10,06	9,83	9,90
0,97	8,29	9,08	6,84	9,20	8,52	9,19
0,87	8,46	9,08	8,16	9,48	8,88	9,22
0,77	9,30	9,65	9,17	10,01	9,32	9,81
0,67	8,86	9,48	8,92	9,54	9,32	9,54
0,57	8,92	9,32	8,91	9,71	9,31	9,41
0,47	9,35	9,78	9,24	10,03	9,47	10,00
0,37	9,75	10,00	9,71	10,21	9,99	10,09
0,27	8,82	9,24	8,74	9,61	9,03	9,47
0,17	9,63	9,90	9,55	10,10	9,69	9,95

Tabela A. 8 – Diâmetro das bolhas de ozônio (H=1,02m/S1).

$Q=298L/h$		$Q=63L/h$		$Q=220L/h$		$Q=76L/h$	
Objeto	d (mm)	Objeto	d (mm)	Objeto	d (mm)	Objeto	d (mm)
#1	0,8279	#1	1,2361	#6	0,74	#2	1,1284
#4	0,7405	#3	1,1284	#7	1,13	#3	1,5958
#11	0,9069	#4	1,0705	#15	0,98	#4	1,2361
#14	0,7405	#6	1,0403	#17	1,06	#5	1,1284
#15	0,7854	#7	1,1284	#22	0,94	#6	1,0705
#17	1,0795	#8	1,5958	#24	1,13	#7	0,9356
#19	0,8683	#9	1,3351	#27	1,18	#10	1,5958
#22	0,9069	#10	0,7979	#28	1,07	#11	1,2361
#23	0,8683	#11	1,2361	#29	1,24	#13	1,1284
#25	0,6927	#12	1,2361	#30	0,91	#14	1,1284
#26	0,5236	#14	0,9897	#31	1,04	#18	1,0093
#30	0,8279	#15	1,382	#33	1,24	#19	0,9772
#33	1,0472	#17	0,7818	#34	0,99	#21	1,5958
#34	0,7854	#18	1,2361	#35	1,13	#24	1,0705
#35	0,7854	#19	1,1284	#36	1,13	#26	1,3351
#40	0,3702	#20	0,9097	#38	1,38	#27	1,1835
#43	0,6413	#21	1,2361	#40	0,50	#28	1,1284
#44	0,8279	#22	0,6639	#42	0,99	#29	0,9772
#46	0,5854	#23	0,9441	#43	1,26	#30	1,0841
#48	1,4099	#24	1,5958	#44	1,38	#32	1,382
#51	0,8279	#25	1,2361	#47	1,60	#34	1,3351
#52	1,0472	#26	1,0093	#51	1,24	#35	1,5958

#57	0,7405	#30	1,382	#52	1,60	#38	1,5958
#58	0,8683	#31	0,7979	#53	0,78	#39	1,3351
#59	0,7854	#33	1,038	#54	0,99	#40	1,0093
#61	1,1107	#35	0,7979	#55	0,59	#42	1,2361
#67	0,6927	#36	1,5958	#57	1,13	#43	1,1284
#68	0,6413	#37	1,5958	#58	1,60	#44	0,9772
#69	0,5236	#38	0,9441	#61	0,98	#45	0,9897
#70	0,5854	#41	1,1284	#63	0,87	#47	1,382
#72	0,4535	#42	1,1284	#65	1,60	#48	1,1284
#73	0,4535	#46	1,382	#67	1,01	#49	1,3351
#75	0,4535	#49	1,0093	#76	1,24	#50	1,2361
#77	0,6927	#50	1,2361	#77	1,13	#54	1,3351
#79	0,5236	#54	0,841	#78	1,13	#55	1,5958
#80	0,944			#79	1,60	#56	0,8921
#82	0,8683			#81	1,38	#58	1,2361
#84	0,6927			#84	1,24	#59	1,2361
#85	0,6413			#86	0,98	#60	1,1284
#86	0,6413			#87	0,94	#66	1,5958
#88	0,8279			#88	0,99	#67	0,9772
#90	1,1708			#90	0,94	#70	1,2361
#96	0,7854			#92	1,13	#72	1,1284
#97	0,7405			#93	0,99	#73	0,9772
#98	0,7405			#94	1,08	#76	0,8852
#99	0,7405			#95	1,01		
#100	0,7405			#96	0,99		
#107	0,6413			#99	1,01		
#108	0,5854			#100	1,04		
#109	1,014			#102	1,13		
#110	0,8279			#104	1,13		
#112	0,6927			#105	0,94		
#114	0,8683			#107	0,87		
#115	0,7854			#110	0,99		
#116	0,6413			#111	1,38		
#118	0,8683			#112	0,72		
#119	0,6927			#113	0,83		
#120	0,8279			#116	1,38		
#121	0,6413			#117	0,98		
#122	0,8279			#118	1,24		
#123	0,6927			#121	0,94		
#124	0,6413			#122	0,94		
#130	0,6413			#129	1,24		
#133	0,9069			#131	1,34		

				#133	0,94		
				#135	1,07		
				#138	0,94		
				#139	1,60		
				#141	1,60		
				#142	1,24		
				#144	0,94		
				#145	1,00		
				#146	1,01		
				#149	1,04		
				#151	1,13		
				#153	1,06		
				#154	0,94		
				#158	0,81		
				#159	0,80		
				#163	1,13		
				#164	0,81		
				#166	1,34		
				#168	0,87		
				#171	1,13		
				#175	0,94		
				#176	0,91		
				#177	0,98		
				#178	1,13		

Tabela A. 9 - Diâmetro das bolhas de ozônio (H=1,02m/S5).

$Q=298L/h$		$Q=63L/h$		$Q=220L/h$		$Q=76L/h$	
Objeto	d (mm)	Objeto	d (mm)	Objeto	d (mm)	Objeto	d (mm)
#2	0,8904	#2	0,68	#3	0,5141	#2	0,68
#3	0,9617	#4	0,5747	#4	1,0598	#3	0,727
#4	0,68	#5	0,3635	#5	1,3601	#5	0,727
#6	0,3635	#7	0,3635	#7	0,8525	#6	0,7711
#7	0,5141	#9	0,4452	#8	0,3635	#8	0,8904
#8	0,68	#10	0,5141	#10	0,7711	#10	0,3635
#9	0,727	#11	0,8904	#11	0,727	#12	0,8128
#10	0,5747	#12	0,5141	#12	1,0281	#13	0,7711
#11	0,8904	#13	0,6296	#13	0,5747	#15	0,3635
#13	0,6296	#14	0,3635	#14	0,9267	#16	0,727
#14	0,68	#19	1,0281	#15	0,6296	#18	0,8904
#19	0,7711	#22	0,5141	#16	1,6052	#20	0,5747
#20	0,7711	#23	0,4452	#17	0,727	#21	0,4452

#21	0,5747	#24	0,5747	#18	0,9617	#24	0,727
#22	0,5141	#25	0,3635	#19	0,68	#25	0,8128
#23	0,8525	#26	0,8525	#20	1,1495	#27	0,7711
#25	0,7711	#27	0,8128	#21	0,4452	#29	0,727
#26	1,2327	#28	0,9267	#23	0,727	#30	0,7711
#31	0,9267	#31	0,5141	#24	0,6296	#35	0,257
#35	0,6296	#32	0,9267	#25	0,5747	#36	0,4452
#40	0,6296	#33	0,727	#26	0,4452	#37	0,4452
#41	0,3635	#36	0,68	#28	0,5141	#40	0,8128
#42	0,3635			#30	0,5141	#44	0,5141
#43	0,68			#31	0,6296		
#44	0,6296			#33	1,1204		
#45	0,5141			#35	0,5141		
#47	0,9955			#36	1,0281		
#48	1,0281			#37	0,8525		
#49	0,727			#39	0,8128		
#54	0,68			#42	0,4452		
#55	0,6296			#44	0,4452		
#57	0,5141			#45	0,727		
#59	0,4452			#46	0,6296		
#60	0,6296			#48	1,1204		
#61	0,68			#52	0,6296		
#62	0,4452			#53	0,5747		
#63	0,68			#54	1,1495		
#65	0,4452			#56	0,8525		
#66	1,3106			#57	0,3635		
#67	0,68			#58	0,9267		
#69	0,5747			#62	0,6296		
#72	0,3635			#63	0,9955		
#73	0,727			#65	0,6296		
#76	0,7711			#66	0,5141		
#77	0,727			#67	0,5141		
#78	0,5141			#68	0,3635		
#79	0,5747			#69	1,0905		
#81	1,3842			#70	0,8525		
#83	0,6296			#71	0,727		
#85	0,727			#72	0,5141		
#87	0,5747			#74	0,3635		
#89	0,9267			#75	1,705		
#90	0,3635			#76	0,6296		
#91	0,6296			#84	1,1495		
#92	0,68			#85	1,2852		

#93	0,5141			#89	0,8128		
#94	0,5141			#91	0,7711		
#95	1,1779			#92	0,5747		
#96	0,8128			#93	0,8128		
#99	0,8128			#94	0,9267		
#100	0,8525			#95	0,5141		
#104	0,5747			#98	0,8525		
#105	0,8128			#99	0,7711		
#110	0,8525			#100	0,68		
#112	0,4452			#103	1,2327		
#113	0,5747			#104	0,9955		
#114	0,8128			#105	0,3635		
#115	0,8904			#106	0,5141		
#116	0,8904			#107	1,0281		
#118	0,7711			#110	0,3635		
#119	0,7711			#111	0,5747		
#121	0,9267			#112	0,3635		
#123	0,68			#113	0,8904		
#125	0,5141			#116	0,5141		
#126	0,6296			#117	0,9267		
#127	0,5141			#118	0,727		
#129	0,4452			#120	0,727		
#130	0,727			#121	0,3635		
#131	0,727			#122	0,6296		
#132	0,727			#124	1,0281		
#135	0,7711			#125	0,7711		
#136	0,5141			#126	0,727		
#137	0,5747			#131	0,8904		
#139	0,7711			#133	0,5141		
#141	0,6296			#135	0,68		
#142	0,9955			#137	0,3635		
#143	1,3106			#139	0,8128		
#145	0,5141			#140	0,8904		
#147	0,9617			#142	0,5141		
				#143	0,5747		
				#148	0,6296		
				#149	0,5747		
				#150	0,4452		
				#151	0,68		
				#154	1,0598		
				#155	0,5141		
				#156	0,7711		
				#157	0,5747		

				#158	0,5747		
				#159	0,5141		
				#160	0,6296		
				#161	0,5747		
				#165	0,5747		

Tabela A. 10 - Diâmetro das bolhas de ozônio (H=1,02m/S9).

Q=298L/h		Q=63L/h		Q=220L/h		Q=76L/h	
Objeto	d (mm)	Objeto	d (mm)	Objeto	d (mm)	Objeto	d (mm)
#1	0,6503	#1	0,277	#1	0,277	#2	0,609
#2	0,9573	#2	0,166	#3	0,443	#3	0,3322
#3	1,0283	#3	0,222	#4	0,498	#6	0,4429
#4	0,4599	#4	0,498	#6	0,277	#7	0,2215
#6	0,7509	#5	0,554	#7	0,111	#8	0,2215
#7	0,7965	#6	0,277	#10	0,609	#9	0,1107
#8	0,9573	#8	0,277	#11	0,332	#10	0,1107
#9	0,531	#9	0,166	#13	0,498	#11	0,3875
#10	0,7024	#12	0,166	#14	0,277	#13	0,3322
#13	0,4599	#16	0,886	#15	0,277	#14	0,1107
#14	0,531	#17	0,111	#16	0,277	#16	0,3322
#21	0,7024	#19	0,277	#20	0,111	#17	0,1107
#24	0,3755	#20	0,664	#23	0,83	#18	0,2768
#27	0,6503	#21	0,277	#24	1,107	#19	0,2215
#29	0,5937	#22	0,222	#25	0,222	#21	0,2768
#30	0,7509	#23	0,498	#27	0,222	#22	0,3875
#31	0,5937	#24	0,277	#28	0,111	#23	0,2215
#32	1,062	#27	0,222	#29	0,277	#25	0,609
#33	0,6503	#30	0,111	#32	0,443	#28	0,7751
#34	0,8396	#31	0,72	#34	0,554	#29	0,609
#35	0,5937			#35	0,609	#30	0,2768
#36	0,9934			#36	0,443	#32	1,2734
#37	0,5937			#37	0,388	#33	0,2768
#39	0,3755			#40	0,83	#34	0,2768
#40	0,7965			#42	0,222	#35	0,4983
#41	0,5937			#49	0,332	#36	0,3322
#43	0,5937			#50	0,443	#38	0,4429
#47	0,7965			#52	0,277	#40	0,1107
#49	0,531			#53	0,72	#41	0,7751
#53	0,7509			#56	0,166	#43	0,1107
#56	0,6503			#58	0,277	#47	0,3322
#57	0,4599			#59	0,554		

#58	0,8396			#61	0,111		
#60	0,531			#63	1,052		
#61	1,062			#66	0,664		
#62	0,5937			#67	0,111		
#64	1,3007			#68	0,72		
#65	0,3755			#71	0,554		
#66	0,4599			#72	0,443		
#67	0,7509			#73	0,332		
#68	1,1264			#74	0,443		
#69	0,4599			#77	0,388		
#70	0,4599			#79	0,222		
#71	0,5937			#80	0,166		
#72	1,2733			#81	1,218		
#73	0,4599			#82	0,664		
#74	0,3755			#83	0,166		
#75	1,4782			#84	0,222		
#76	0,7965			#85	0,222		
#77	0,5937			#86	0,277		
#78	1,0947			#89	0,166		
#79	0,4599			#91	0,498		
#80	0,531			#92	0,332		
#81	0,7965			#95	0,941		
#84	0,4599			#96	0,111		
#85	1,781			#97	0,277		
#86	0,6503			#101	0,443		
#87	0,7509			#105	0,554		
#89	0,8806			#106	0,222		
#90	1,1874			#107	0,222		
#91	0,5937			#108	0,554		
#92	1,1264			#109	0,222		
#94	0,7024			#110	1,052		
#95	0,5937			#111	0,498		
#97	0,3755			#112	0,388		
#98	0,7509			#113	0,388		
#100	1,062			#115	0,166		
#102	0,4599			#120	0,941		
#108	0,531			#121	0,166		
#112	0,4599			#124	1,163		
#113	0,3755			#126	0,554		
#114	0,8806			#129	0,222		
#115	0,9573			#130	1,218		
#117	0,7509			#131	0,111		
#119	0,9197			#132	0,277		

#121	0,7509			#133	0,222		
#122	0,9197			#138	0,222		
#124	0,531			#140	0,72		
#125	0,531			#141	0,388		
#126	1,062			#142	0,222		
#127	0,4599			#143	0,332		
#128	0,6503			#144	0,277		
#129	0,9934			#145	1,273		
#130	0,8806			#146	0,277		
#131	0,5937			#150	0,664		
#132	0,4599			#151	0,388		
#134	0,531			#154	0,166		
#135	0,7024			#156	0,775		
#136	0,6503			#160	0,498		
#137	0,5937						
#138	0,3755						
#139	0,8396						
#140	0,8396						
#143	0,6503						
#144	0,7965						
#145	0,6503						
#146	1,3796						
#148	0,5937						
#149	0,7024						
#153	0,4599						
#154	0,7024						
#159	0,7965						
#160	0,7965						
#162	0,4599						
#164	0,5937						
#165	0,9934						
#166	0,531						
#167	1,0947						
#169	0,8806						
#170	0,5937						
#171	0,8806						
#172	0,531						
#175	0,7509						
#179	0,9573						
#182	0,8806						
#183	0,7509						
#184	0,5937						

#188	0,5937						
#189	0,531						

Tabela A. 11 - Diâmetro das bolhas de ozônio (H=1,52m/S1).

Q=67L/h		Q=129L/h		Q=45L/h		Q=232L/h		Q=37L/h		Q=157L/h	
Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)
#1	0,429	#3	0,6398	#1	0,6398	#1	0,75	#3	0,375	#3	0,375
#2	0,161	#4	0,5841	#2	0,5841	#3	0,375	#4	0,589	#6	0,161
#4	0,322	#6	0,4524	#3	0,826	#4	0,322	#5	0,214	#8	0,697
#6	0,322	#7	0,5224	#4	0,7836	#5	0,697	#6	0,054	#9	0,161
#7	0,322	#8	1,0116	#5	0,3694	#7	0,536	#7	0,214	#12	0,107
#8	0,107	#9	0,4524	#6	0,7388	#8	0,482	#8	0,482	#13	0,75
#9	0,214	#11	0,9418	#7	0,7388	#10	0,804	#9	0,268	#14	0,268
#11	0,161	#17	0,3694	#8	0,5841	#11	0,482	#10	0,268	#15	0,214
#12	0,161	#18	0,3694	#9	0,8663	#12	0,643	#11	0,268	#16	0,482
#14	0,482	#19	0,5224	#10	0,6911	#13	0,268	#12	0,054	#17	0,322
#15	0,268	#20	0,5224	#11	0,6398	#14	0,214	#13	0,268	#18	0,161
#16	0,161	#21	0,6911	#13	0,6911	#17	0,268	#14	0,214	#21	0,643
#17	0,322	#23	0,5841	#15	0,6911	#18	1,286	#16	0,375	#22	0,643
#18	0,429	#25	0,5224	#16	0,7388	#19	0,107	#17	0,054	#24	0,322
#20	0,429	#26	0,4524	#17	0,6398	#20	0,482	#19	0,429	#28	0,322
#21	0,107	#27	0,6911	#18	0,3694	#21	0,214	#20	0,375	#29	0,322
#23	0,322	#29	0,826	#20	0,9418	#22	0,322	#21	0,107	#30	0,429
#24	0,268	#32	0,9418	#22	0,4524	#23	0,482	#22	0,161	#31	0,375
#25	0,322	#35	0,9418	#23	0,2612	#25	0,161	#24	0,161	#32	0,643
#26	0,214	#36	0,3694	#24	0,4524	#26	0,107	#25	0,482	#33	0,268
#27	0,214	#37	0,4524	#25	0,6911	#27	0,536	#26	0,589	#34	0,322
#28	0,107	#38	0,7836	#26	0,7388	#29	0,375	#27	0,482	#35	0,268
#29	0,536	#39	0,7836	#28	0,4524	#31	0,589	#28	0,429	#36	0,965
#30	0,268	#40	0,5224	#29	0,8663	#32	0,161	#30	0,161	#37	0,161
#33	0,107	#43	0,5224	#31	0,4524	#33	0,268	#31	0,322	#38	0,322
#34	0,107	#44	0,5224	#33	0,5224	#35	0,482	#32	0,107	#40	0,268
#36	0,268	#45	0,7836	#34	0,3694	#36	0,161	#33	0,214	#42	0,322
#37	0,214	#47	0,6398	#35	0,2612	#38	0,214	#34	0,429	#43	0,482
#39	0,161	#49	0,7388	#37	0,6911	#39	0,643	#36	0,107	#46	0,375
#40	0,536	#50	0,4524	#38	0,3694	#41	0,375	#39	0,322	#47	0,161
#42	0,482	#51	0,5224	#40	0,6398	#42	0,214	#40	0,482	#48	0,161
#43	0,161	#52	0,5841	#41	0,3694	#43	0,429	#41	0,161	#49	0,214
#45	0,322	#53	0,7836	#45	0,7836	#44	0,482	#43	0,107	#50	0,429
#46	0,322	#55	0,7388	#51	0,5224	#45	0,268	#44	0,322	#51	0,322
#47	0,429	#57	0,5224	#52	0,7388	#46	0,75	#45	0,322	#52	0,375

#48	0,107	#60	0,7836	#53	0,2612	#48	0,268	#47	0,268	#54	0,322
#53	0,107	#62	0,9418	#54	0,6911	#49	0,214	#48	0,429	#55	0,429
#54	0,322	#63	0,3694	#55	0,4524	#50	0,214	#50	0,268	#58	0,161
#55	0,322	#64	0,4524	#56	0,2612	#52	0,214	#51	0,214	#59	0,322
#57	0,214	#65	0,6911	#59	0,2612	#53	0,911	#52	0,375	#60	0,697
#58	0,268	#67	0,6398	#60	0,4524	#54	0,589	#53	0,322	#61	0,214
#61	0,536	#70	0,4524	#61	0,2612	#56	0,161	#54	0,375	#63	0,429
#64	0,268	#72	0,7388	#66	0,6398	#57	1,125	#55	0,161	#64	0,965
#66	0,536	#74	0,5841	#67	0,7836	#59	0,161	#56	0,697	#66	0,161
#67	0,697	#75	0,9048	#68	0,6398	#60	0,107	#57	0,161	#67	0,482
#68	0,107	#76	0,6911	#71	0,5841	#62	0,375	#58	0,536	#68	0,482
#69	0,161	#78	0,5841	#72	0,3694	#64	0,322	#59	0,054	#69	0,322
#72	0,214	#80	0,4524	#73	0,6398	#65	0,107	#61	0,107	#70	0,375
#76	0,589	#81	0,7836	#75	0,3694	#66	0,107	#62	0,054	#71	0,429
#77	0,429	#82	0,4524	#76	0,5841	#67	0,107			#72	0,697
#78	0,268	#83	0,5841			#72	0,429			#73	0,107
#79	0,375	#86	0,9418			#73	0,268			#74	0,75
#83	0,482	#88	0,5224			#74	0,161			#75	0,482
		#89	0,6398			#76	0,107			#76	2,036
		#93	0,5224			#78	0,268			#77	0,322
		#94	0,826			#79	0,643			#78	0,643
		#99	0,6911			#80	0,804			#79	0,107
		#100	0,6398			#81	0,322			#80	0,268
		#101	0,826			#82	0,643			#82	0,268
						#84	0,857			#83	0,75
						#86	0,322			#89	0,214
						#87	0,589			#90	0,161
						#88	0,214			#91	0,482
						#89	0,429			#92	0,589
						#90	0,322			#93	0,375
						#92	0,75			#94	0,214
						#97	0,107			#95	0,214
						#102	0,268			#98	0,107
						#103	0,214			#99	0,268
						#104	0,107			#100	0,482
						#107	0,322			#101	1,286
						#109	0,857			#102	0,214
						#110	0,536			#103	0,589
						#113	0,804			#104	0,482
						#114	0,536			#105	0,268
						#115	0,161			#106	0,322
						#118	0,322			#109	0,107

						#122	0,322			#110	0,375
						#124	0,268			#111	0,161
						#125	0,268			#113	0,322
						#126	0,268			#114	0,643
						#128	0,589			#116	0,375
						#131	0,268			#117	0,643
						#133	0,536			#120	0,375
						#134	0,322			#121	0,214
						#135	0,268			#124	0,161
						#136	0,214			#128	0,107
						#137	0,214			#129	0,536
						#138	0,161			#130	0,214
						#139	0,214			#131	0,429
						#140	0,268			#132	0,107
										#133	0,429
										#134	0,589
										#135	0,268

Tabela A. 12 - Diâmetro das bolhas de ozônio (H=1,52m/S8).

$Q=67L/h$		$Q=129L/h$		$Q=45L/h$		$Q=232L/h$		$Q=37L/h$		$Q=157L/h$	
Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)
#1	0,551	#1	0,386	#2	0,276	#3	0,276	#1	0,331	#1	0,716
#4	0,165	#5	0,276	#3	0,11	#5	0,276	#4	0,386	#2	0,11
#6	0,331	#7	0,331	#5	0,716	#7	0,22	#5	0,165	#5	0,22
#7	0,496	#8	0,386	#6	0,386	#9	0,331	#6	0,276	#6	0,165
#11	0,331	#9	0,661	#8	0,496	#10	1,874	#7	0,441	#7	0,606
#12	0,331	#10	0,772	#9	0,441	#12	1,433	#8	0,11	#8	0,331
#13	0,11	#13	0,386	#10	0,551	#13	0,165	#10	0,331	#9	0,331
#18	0,606	#15	0,276	#11	0,11	#14	0,992	#11	0,386	#10	0,606
#19	0,22	#18	0,11	#12	0,165	#15	0,055	#12	0,22	#11	0,827
#21	0,441	#19	0,11	#14	0,22	#16	0,772	#13	0,276	#16	0,276
#22	0,11	#20	0,11	#16	0,11	#17	0,22	#15	0,22	#17	1,047
#23	0,11	#21	0,551	#17	0,055	#18	0,496	#21	0,11	#19	0,276
#24	0,551	#23	0,11	#20	0,165	#21	0,496	#22	0,937	#22	0,165
#25	0,386	#24	0,441	#21	0,496	#22	1,818	#23	0,386	#23	0,165
#27	0,165	#25	0,331	#23	0,22	#23	0,165	#24	0,386	#25	0,22
#28	0,22	#26	0,276	#24	0,716	#25	0,276			#26	0,11
#31	0,165	#27	0,331	#25	0,331	#27	0,551			#27	0,276
		#28	0,22	#26	0,055	#28	0,386			#28	0,386
		#29	0,992	#28	0,331	#29	0,165			#30	0,661
		#30	0,716	#29	0,276	#30	0,661			#32	0,827

		#32	0,331	#30	0,276	#32	0,11			#35	0,331
		#33	0,606	#31	0,331	#33	0,165			#37	0,165
		#34	0,496	#32	0,441	#34	0,386			#39	0,606
		#35	0,606	#35	0,055	#35	0,165			#42	0,22
		#36	0,551	#36	0,331	#36	0,11			#43	0,276
		#37	0,11			#37	0,165			#44	0,386
		#38	0,165			#38	1,157			#46	0,276
		#39	0,551			#39	0,441			#47	0,441
		#41	0,165			#40	0,276			#50	0,496
		#42	0,441			#41	0,11			#52	0,331
		#43	0,11			#42	0,716			#53	0,606
		#45	0,165			#43	0,551			#57	0,772
		#46	0,165			#44	1,929			#60	0,165
		#48	0,331			#46	0,11			#62	0,827
		#49	0,11			#47	0,441			#66	0,496
		#51	0,11			#48	0,937				
		#52	0,331			#50	0,276				
		#53	0,165			#51	0,386				
		#54	0,11			#52	0,165				
		#56	0,276			#53	0,661				
		#57	0,276			#54	0,11				
		#58	0,276			#55	0,772				
		#59	0,165			#56	0,11				
		#61	0,827			#57	0,165				
		#63	0,11			#59	1,047				
		#65	0,22			#61	0,496				
		#67	0,22			#63	0,165				
		#68	0,22			#64	0,441				
		#69	0,661			#65	0,551				
		#70	0,551			#66	0,11				
		#72	0,827			#69	0,606				
		#73	0,772			#70	0,276				
		#74	0,606			#72	0,441				
		#75	0,331			#73	0,11				
		#77	0,551			#74	0,606				
		#79	0,331			#77	0,11				
		#80	0,331			#79	0,11				
		#82	0,331			#80	0,386				
		#83	0,22			#81	0,331				
		#84	0,386			#87	0,11				
		#88	0,276			#89	0,496				
		#89	0,276			#92	0,11				

		#90	0,551			#93	0,22				
						#95	0,606				
						#97	0,606				
						#98	0,551				
						#99	0,276				
						#100	0,22				
						#101	0,551				
						#103	0,496				
						#104	0,165				
						#106	0,22				
						#107	0,937				
						#110	0,22				
						#117	0,165				
						#118	0,496				
						#120	0,165				
						#121	0,165				
						#124	0,276				
						#125	0,165				
						#126	1,102				
						#127	0,11				
						#128	0,22				
						#131	1,433				
						#136	1,102				
						#139	0,386				
						#141	0,11				
						#142	0,386				
						#143	0,441				

Tabela A. 13 - Diâmetro das bolhas de ozônio (H=1,52m/S14).

Q=67L/h		Q=129L/h		Q=45L/h		Q=232L/h		Q=37L/h		Q=157L/h	
Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)
#2	0,467	#1	0,882	#1	0,675	#3	0,571	#1	0,052	#3	0,778
#6	0,311	#2	0,363	#2	0,415	#7	0,208	#2	0,052	#5	0,623
#7	1,142	#3	0,778	#3	0,415	#9	0,104	#5	0,571	#7	0,208
#8	0,415	#5	0,104	#5	0,415	#11	0,778	#7	0,571	#8	0,415
#9	0,156	#6	0,104	#8	0,467	#13	0,778	#8	0,156	#9	0,778
#10	0,623	#7	0,675	#10	0,675	#14	0,259	#9	0,259	#10	0,467
#11	0,259	#8	0,311	#11	0,104	#16	1,038	#10	0,208	#12	0,311
#12	0,519	#10	0,104	#12	0,363	#24	0,259	#11	0,363	#13	0,467
#14	0,208	#12	0,208	#14	0,415	#28	0,986	#12	0,104	#14	0,623
#15	0,363	#13	0,156	#16	0,259	#29	0,208	#14	0,467	#15	0,208

#16	0,259	#16	0,156	#17	0,052	#30	0,259	#16	0,208	#16	0,104
#18	0,104	#19	0,623	#18	0,571	#33	0,208	#17	0,156	#17	0,259
#19	0,156	#20	0,467	#19	0,311	#35	0,571	#18	0,156	#18	0,726
#20	0,519	#21	0,104	#20	0,415	#36	0,623	#20	0,052	#19	0,623
#21	0,156	#22	0,467	#21	0,104	#43	0,571			#20	0,363
#22	0,363	#23	0,986	#23	0,104	#44	0,467			#21	0,986
#23	0,363	#24	0,623	#24	0,415	#45	1,038			#22	0,311
#25	0,415	#25	0,519	#25	0,415	#46	0,726			#23	0,104
#27	0,259	#27	0,467	#29	0,363	#47	0,259			#24	0,104
#28	0,259	#28	0,675	#30	0,259	#48	0,415			#27	0,726
#29	0,83	#29	0,778	#32	0,156	#49	0,519			#28	0,726
#30	0,052	#30	0,259	#33	0,363	#50	0,104			#29	0,311
#31	0,726	#31	0,104	#34	0,467	#52	0,363			#30	0,83
#32	0,052	#32	0,571	#36	0,208	#53	0,156			#33	0,467
#34	0,519	#35	0,519	#41	0,259	#55	0,519			#34	0,726
#37	0,156	#37	0,363			#57	0,208			#35	0,259
#39	0,156	#38	0,726			#58	0,571			#36	0,467
#40	0,156	#39	0,83			#60	0,311			#37	0,156
#41	0,052	#41	0,156			#61	0,467			#38	0,311
#42	0,052	#42	0,156			#64	0,675			#39	0,623
#43	0,675	#43	0,208			#65	0,208			#40	0,519
#44	0,571	#44	0,571			#66	0,467			#45	0,363
#45	0,259	#47	0,778			#67	0,519			#46	0,415
#46	0,363	#49	0,519			#68	0,519			#47	0,208
#47	0,156	#50	0,726			#69	0,104			#48	0,104
#48	0,208	#52	0,311			#71	0,104			#49	0,519
#51	0,208	#59	0,311			#73	0,363			#50	0,778
#53	1,038	#61	0,208			#74	0,208			#52	0,259
#54	0,311	#62	0,259			#75	0,623			#53	0,259
#55	0,363	#64	0,623			#76	0,104			#55	0,363
#57	0,415	#67	0,363			#77	0,104			#58	0,259
#58	0,259	#68	0,156			#78	0,156			#61	0,259
#59	0,311	#71	0,467			#81	0,571			#64	0,363
#60	0,156	#72	0,363			#82	0,311			#66	0,259
#62	0,83	#73	0,104			#85	0,623			#67	0,415
#63	0,311	#75	0,156			#86	0,311			#68	0,519
		#76	0,467			#87	0,104			#69	0,311
		#77	0,467			#88	0,259			#70	0,363
		#79	0,623			#91	0,467			#74	0,311
		#80	0,726			#92	0,259			#75	0,259
		#82	0,519			#93	0,259			#76	0,311
		#83	0,467			#95	0,726			#77	0,467

		#85	0,571			#101	0,726			#80	0,83
		#86	0,104			#102	0,311			#81	0,83
		#89	0,467			#103	0,156			#82	0,623
		#90	0,83			#105	0,778			#85	0,208
		#91	0,156			#106	0,83			#86	0,415
		#92	0,052			#108	0,986			#87	0,311
		#93	0,104			#110	0,623			#88	0,467
		#94	0,156			#112	0,311			#89	0,415
		#96	0,259			#113	0,156			#90	0,156
		#97	0,363			#114	0,311			#91	0,415
		#98	0,104			#115	0,467			#92	0,571
		#99	0,156			#116	0,882			#93	0,467
		#100	0,467			#117	0,259			#94	0,259
		#102	0,208			#118	1,09			#95	0,311
		#104	0,104			#119	0,519			#97	0,208
		#105	0,259			#120	0,519			#98	0,208
		#106	0,675			#121	0,156			#99	0,311
		#109	0,83			#122	0,311			#104	0,83
		#111	0,467			#123	0,467			#106	0,363
		#116	0,519			#124	0,623			#107	0,259
		#117	0,104			#125	0,415				
		#122	0,363			#126	0,778				
		#123	0,208			#127	0,467				
						#128	0,415				
						#130	0,259				
						#131	0,623				
						#132	0,156				
						#133	0,415				
						#135	0,208				
						#136	0,311				
						#139	0,83				
						#140	0,726				
						#141	0,104				
						#143	0,156				
						#147	0,571				

Tabela A. 14 - Diâmetro das bolhas de ozônio (H=1,92m/S1).

$Q=68L/h$		$Q=284L/h$		$Q=56L/h$		$Q=239L/h$		$Q=106L/h$		$Q=197L/h$	
Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)
#3	0,159	#1	0,212	#1	0,266	#1	0,743	#3	0,319	#2	0,531
#5	0,159	#3	0,266	#2	0,531	#2	0,212	#4	0,584	#4	0,106

#7	0,69	#4	0,478	#5	0,266	#3	0,372	#7	0,478	#8	0,69
#8	0,319	#5	0,478	#7	0,319	#6	0,159	#11	0,159	#9	0,69
#9	0,106	#6	0,106	#9	0,372	#7	0,319	#13	0,425	#10	0,212
#10	0,159	#7	0,531	#11	0,266	#8	0,053	#14	0,425	#11	0,106
#11	0,159	#8	0,106	#12	0,637	#10	0,637	#17	0,159	#12	1,009
#12	0,69	#11	0,425	#14	0,266	#12	0,159	#18	0,319	#13	0,266
#13	0,319	#12	0,319	#17	0,319	#14	0,637	#20	0,478	#14	0,212
#14	0,531	#13	0,531	#18	0,212	#17	0,531	#21	0,531	#17	0,743
#15	0,266	#14	0,584	#19	0,159	#21	0,531	#22	0,212	#19	0,106
#16	0,266	#17	0,319	#20	0,266	#25	0,425	#23	0,106	#20	0,319
#18	0,106	#18	0,372	#21	0,212	#26	0,637	#27	0,106	#21	0,159
#19	0,159	#19	0,69	#22	0,053	#27	0,637	#28	0,212	#22	0,266
#20	0,212	#20	0,637	#23	0,425	#28	0,212	#31	0,053	#24	0,212
#28	0,372	#26	0,159	#24	0,319	#29	0,266	#33	0,266	#25	0,584
#29	0,212	#27	0,584	#25	0,372	#34	0,69	#34	0,478	#27	0,106
#30	0,478	#28	0,372	#27	0,266	#36	0,425	#35	0,372	#28	0,319
#31	0,212	#29	0,796	#29	0,372	#37	0,531	#37	0,266	#29	0,159
#39	0,478	#30	0,106	#30	0,159	#42	0,212	#38	0,319	#30	0,159
#40	0,478	#31	0,319	#32	0,106	#44	0,319	#40	0,053	#32	0,319
#44	0,106	#32	0,319	#33	0,266	#45	0,319	#46	0,053	#33	0,106
#47	0,478	#34	0,637	#34	0,319	#46	0,212	#47	0,319	#34	0,637
#48	0,531	#35	0,531	#35	0,212	#47	0,372	#48	0,69	#36	0,106
#50	0,425	#36	0,319	#41	0,266	#48	0,159	#50	0,372	#38	0,319
#60	0,266	#38	0,159	#45	0,106	#49	0,743	#51	0,425	#39	0,425
#62	0,212	#39	0,319	#47	0,212	#50	0,425	#53	0,319	#41	0,425
#64	0,584	#40	0,212	#49	0,159	#51	0,106	#54	0,053	#42	0,212
#66	0,159	#41	0,266	#51	0,425	#54	0,266	#57	0,212	#44	0,106
#67	0,319	#42	0,159	#52	0,053	#55	0,159	#59	0,106	#45	0,319
#69	0,425	#43	0,106	#53	0,106	#56	0,319	#60	0,159	#46	0,159
#71	0,106	#44	0,212	#54	0,319	#60	0,106	#61	0,106	#47	0,319
#73	0,106	#45	0,266	#55	0,372	#61	0,159	#62	0,266	#49	0,69
#74	0,106	#46	0,584	#56	0,478	#62	0,584	#63	0,106	#52	0,159
#76	0,319	#47	0,372	#59	0,266	#63	0,69	#65	0,531	#53	0,266
#77	0,425	#48	0,796	#60	0,425	#64	0,319	#66	0,478	#55	0,159
#81	0,159	#49	0,637	#61	0,266	#65	0,637	#67	0,106	#57	0,106
#82	0,106	#51	0,425	#63	0,106	#66	0,212	#68	0,106	#58	0,319
#83	0,106	#52	0,159	#65	0,266	#68	0,319	#70	0,425	#59	0,319
		#53	0,106	#67	0,319	#70	0,372	#72	0,425	#60	0,106
		#54	0,478	#70	0,425	#72	0,743	#73	0,106	#61	0,106
		#55	0,212	#72	0,212	#75	0,212	#74	0,159	#63	0,531
		#56	0,69	#75	0,212	#77	0,319	#75	0,319	#64	0,159
		#59	0,478	#78	0,212	#78	0,478	#76	0,212	#65	0,159

		#60	0,159	#79	0,159	#79	0,425	#77	0,106	#66	0,69
		#61	1,168	#80	0,053	#80	0,159	#79	0,372	#67	0,106
		#62	0,266	#81	0,319	#81	0,106	#80	0,319	#68	0,159
		#63	0,372	#82	0,85	#82	0,159	#81	0,372	#69	0,212
		#64	0,106	#83	0,796	#84	0,372	#82	0,531	#71	0,106
		#66	0,425			#88	0,159	#83	0,266	#72	0,159
		#67	0,425			#89	0,106	#84	0,425	#75	0,319
		#68	0,531			#91	0,212	#85	0,266	#79	0,159
		#71	0,159			#92	0,478	#86	0,425	#80	0,743
		#72	0,266			#94	0,106	#87	0,159	#82	0,266
		#73	0,106			#95	0,425	#88	0,159	#83	0,372
		#75	0,212			#96	0,159	#89	0,266	#84	0,637
		#76	0,425			#99	0,319	#90	0,637	#85	0,69
		#77	0,372			#101	0,319	#92	0,637	#87	0,159
		#78	0,319			#102	0,159	#93	0,212	#88	0,106
		#79	0,159			#103	0,159	#94	0,212	#89	0,69
		#80	0,266			#105	0,319	#95	0,531	#90	0,106
		#81	0,85			#106	0,319	#96	0,212	#92	0,372
		#82	0,106			#107	0,637	#97	0,478	#93	0,478
		#83	0,266			#108	0,319	#98	0,159	#95	0,266
		#84	0,159			#112	0,266	#99	0,266	#96	0,266
		#85	0,266			#113	0,053	#100	0,478	#97	0,425
		#86	0,266			#114	0,584	#101	0,319	#98	0,212
		#87	0,159			#117	0,212			#99	0,106
		#89	0,106			#118	0,106			#100	0,637
		#90	0,106			#121	0,106			#101	0,584
		#91	0,106			#124	0,319			#102	0,159
		#92	0,478			#125	0,212			#103	0,478
		#97	0,159			#126	0,372			#104	0,159
		#98	0,266			#127	0,584			#105	0,159
		#101	0,159			#128	0,212			#106	0,212
		#103	0,319			#129	0,266			#109	1,009
		#105	0,159			#130	0,159			#110	0,159
		#106	0,212			#132	0,531			#112	0,425
		#107	0,212			#133	0,584			#115	0,212
		#108	0,372			#134	0,106			#116	0,372
		#109	0,531			#137	0,372			#117	0,319
		#110	0,584			#138	0,159			#118	0,69
		#111	0,372			#139	0,425			#119	0,212
		#112	0,159			#140	0,212			#120	0,266
		#113	0,159			#141	0,319			#121	0,372
		#115	0,425			#143	0,478			#123	0,266
		#117	0,478			#144	0,212			#125	0,212

[illegible]

										#177	0,159
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	-------

Tabela A. 15 - Diâmetro das bolhas de ozônio (H=1,92m/S9).

Q=68L/h		Q=284L/h		Q=56L/h		Q=239L/h		Q=106L/h		Q=197L/h	
Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)
#2	0,054	#2	0,272	#1	0,489	#2	0,109	#1	0,652	#2	0,531
#3	0,163	#3	0,543	#4	0,109	#3	0,217	#2	0,272	#4	0,106
#4	0,217	#4	0,706	#5	0,435	#7	0,706	#3	0,109	#8	0,69
#5	0,598	#5	1,25	#6	0,326	#8	0,054	#5	0,869	#9	0,69
#6	0,272	#6	0,869	#7	0,326	#9	1,195	#10	0,272	#10	0,212
#7	0,326	#7	0,109	#8	0,109	#11	0,272	#11	0,054	#11	0,106
#8	0,326	#11	0,272	#9	0,163	#13	0,38	#12	0,652	#12	1,009
#9	0,489	#12	0,109	#11	0,163	#14	0,38	#13	0,652	#13	0,266
#10	0,326	#14	0,163	#12	0,326	#15	0,326	#14	0,435	#14	0,212
#11	0,163	#15	0,326	#13	0,326	#16	0,489	#15	0,598	#17	0,743
#14	0,163	#16	0,272	#14	0,435	#17	0,435	#18	0,217	#19	0,106
#16	0,217	#17	0,109	#16	0,489	#18	0,326	#19	0,706	#20	0,319
#17	0,326	#19	0,109	#17	0,435	#19	0,109	#21	0,217	#21	0,159
#18	0,217	#20	0,272	#18	0,217	#20	0,054	#23	0,326	#22	0,266
#19	0,326	#23	0,217	#19	0,163	#21	0,109	#24	0,163	#24	0,212
#20	0,217	#24	0,109	#20	0,598	#22	0,543	#27	0,489	#25	0,584
#22	0,054	#26	0,869	#1	0,435	#24	0,163	#28	0,435	#27	0,106
#23	0,054	#27	0,272	#2	0,163	#26	0,489	#32	0,217	#28	0,319
#25	0,38	#28	0,38	#3	0,109	#27	0,109	#34	0,054	#29	0,159
#27	0,38	#30	0,109	#4	0,054	#28	0,326	#35	0,163	#30	0,159
#28	0,543	#31	0,489	#5	0,38	#29	0,326	#37	0,054	#32	0,319
#34	0,272	#32	0,217	#6	0,217	#30	0,924	#38	0,163	#33	0,106
#35	0,435	#34	0,217	#7	0,109	#34	0,109	#40	0,163	#34	0,637
#37	0,435	#36	0,217	#8	0,543	#36	0,217	#41	0,272	#36	0,106
#38	0,326	#37	0,543	#10	0,38	#37	0,38	#43	0,163	#38	0,319
#40	0,598	#40	0,217	#12	0,109	#38	0,38	#47	0,109	#39	0,425
		#41	0,489	#13	0,543	#39	0,217	#48	0,598	#41	0,425
		#42	0,815	#14	0,652	#40	0,109	#49	0,217	#42	0,212
		#46	0,054	#15	0,326	#41	0,163	#50	0,272	#44	0,106
		#49	1,25	#16	0,163	#42	0,435	#52	0,272	#45	0,319
		#50	0,163	#17	0,326	#43	0,598	#55	0,272	#46	0,159
		#51	0,435	#21	0,054	#44	0,924	#57	0,38	#47	0,319
		#52	0,163	#22	0,163	#45	0,326	#59	0,598	#49	0,69
		#53	0,272	#23	0,217	#46	0,163			#52	0,159
		#54	0,217	#24	0,054	#47	0,761			#53	0,266
		#55	0,163	#25	0,543	#48	0,761			#55	0,159

[illegible]

										#173	0,372
										#174	0,053
										#175	0,531
										#177	0,159

Tabela A. 16 - Diâmetro das bolhas de ozônio (H=1,92m/S18).

Q=68L/h		Q=284L/h		Q=56L/h		Q=239L/h		Q=106L/h		Q=197L/h	
Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)	Obj.	d (mm)
#5	0,212	#1	0,531	#1	0,637	#14	0,372	#3	0,372	#2	0,159
#6	0,372	#6	0,425	#8	0,478	#15	0,903	#5	0,372	#7	0,266
#7	0,372	#8	0,85	#9	0,106	#18	0,478	#6	0,743	#8	0,478
#8	0,106	#9	0,212	#10	0,584	#21	0,85	#10	0,212	#11	0,372
#9	0,425	#11	0,212	#11	0,266	#22	0,903	#14	0,531	#13	0,319
#13	0,319	#13	0,903	#12	0,531	#23	0,584	#15	0,266	#18	0,478
#15	0,212	#14	0,266	#14	0,584	#24	1,009	#16	0,053	#19	0,478
#16	0,425	#15	0,85	#17	0,319	#25	0,531	#18	0,372	#20	0,69
#18	0,584	#18	0,637	#18	0,266	#27	0,637	#20	0,743	#21	0,531
#19	0,266	#20	0,319	#20	0,106	#30	0,159	#21	0,425	#22	0,266
#20	0,266	#21	0,478	#21	0,425	#31	0,106	#22	0,319	#24	1,115
#22	0,106	#22	0,584	#22	0,212	#33	0,637	#23	0,159	#25	0,531
#23	0,319	#23	0,159	#23	0,266	#35	0,425	#24	0,478	#27	0,425
#24	0,212	#24	0,106	#24	0,531	#39	0,212	#27	0,212	#28	0,106
#25	0,266	#27	0,212	#25	0,159	#40	0,372	#29	0,743	#29	0,425
#26	0,212	#28	0,425	#26	0,266	#41	0,372	#30	0,212	#30	0,266
#28	0,584	#30	0,212	#30	0,053	#43	0,319	#32	0,212	#31	1,009
#31	0,372	#34	0,584	#31	0,159	#44	0,319	#36	0,478	#35	0,106
#32	0,372	#36	0,584	#32	0,531	#45	0,319	#38	0,319	#39	0,159
#33	0,212	#37	0,69	#33	0,478	#46	0,159	#40	0,425	#40	0,478
#35	0,425	#39	0,266	#34	0,319	#48	0,212	#41	0,106	#41	0,531
#37	0,372	#41	0,425	#35	0,319	#50	0,212	#42	0,212	#43	0,425
#41	0,106	#42	0,584	#37	0,531	#51	0,372	#43	0,69	#44	0,478
#42	0,584	#43	0,266	#38	0,372	#52	0,212	#45	0,69	#45	0,372
#43	0,372	#45	0,478	#41	0,159	#53	0,266	#46	0,637	#46	0,372
#44	0,425	#46	0,425	#42	0,106	#54	0,106	#47	0,584	#48	0,266
#47	0,106	#47	0,159			#55	0,212	#48	0,478	#50	0,372
#48	0,796	#50	0,159			#57	0,478	#49	0,319	#51	0,106
		#51	0,266			#58	0,159	#50	0,159	#55	0,106
		#52	1,168			#59	0,266	#51	0,212	#56	0,319
		#56	0,106			#60	0,106	#52	0,106	#57	0,159
		#57	0,584			#61	0,796	#53	0,266	#59	0,584

		#58	0,372			#62	0,159	#54	0,478	#60	0,85
		#60	0,69			#64	1,009	#55	0,159	#62	0,372
		#62	0,372			#65	0,159	#56	0,106	#63	0,106
		#63	0,159			#66	0,106	#58	0,69	#66	0,212
		#64	0,319			#67	0,319	#61	0,319	#68	0,212
		#65	0,159			#68	0,372	#62	0,159	#69	1,593
		#66	0,372			#71	0,425	#63	0,372	#70	0,425
		#70	0,531			#73	0,106	#67	0,106	#71	0,212
		#72	0,319			#76	0,212	#70	0,106	#73	0,106
		#75	0,266			#77	0,478	#71	0,372	#74	0,319
		#76	0,637			#81	0,69	#72	0,425	#76	0,212
		#77	0,903			#82	0,956	#73	0,531	#77	0,637
		#79	0,796			#84	0,743	#74	0,106	#80	0,584
		#82	0,106			#85	0,69	#75	0,478	#81	0,266
		#91	0,319			#86	0,106	#78	0,106	#82	0,531
		#92	0,425			#87	0,266	#80	0,584	#83	0,319
		#93	0,319			#88	0,106	#82	0,637	#84	0,531
		#94	0,372			#90	0,531	#83	0,531	#85	0,106
		#98	0,106			#91	0,743	#84	0,478	#86	0,372
		#100	0,478			#92	0,425	#85	0,637	#87	0,372
		#101	0,266			#93	0,266	#88	0,212	#90	1,274
		#103	0,69			#94	0,584	#89	0,319	#91	0,159
		#105	0,266			#96	0,319	#91	0,478	#92	0,743
		#107	0,159			#99	0,106			#93	0,372
		#108	1,434			#101	0,69			#94	0,903
		#109	0,478			#102	0,903			#95	0,372
		#110	0,372			#103	0,106			#96	0,266
		#111	0,743			#104	0,372			#97	0,212
		#112	0,212			#108	0,637			#99	0,212
		#113	0,319			#109	0,212			#100	0,106
		#114	0,159			#110	0,425			#101	0,266
		#115	1,221			#111	0,531			#104	0,212
		#116	0,159			#113	0,212			#106	0,106
		#119	0,159			#115	0,478			#107	0,106
		#120	1,009			#116	1,115			#108	0,159
		#121	0,266			#118	0,319			#109	0,319
		#126	0,319			#119	0,743			#110	0,425
		#127	0,159			#120	0,212			#111	0,584
		#128	0,584			#121	0,584			#112	0,584
		#129	0,478			#125	0,425			#115	0,69
		#130	0,266			#126	0,425			#116	0,584
		#131	0,106			#127	0,637			#117	0,531
		#133	0,159			#128	0,478			#118	0,106

		#134	1,009			#130	0,531			#119	0,106
		#135	0,531			#131	0,266			#122	0,266
		#138	0,212			#133	0,956			#123	0,319
		#139	0,266			#134	0,372			#124	0,425
		#140	0,212			#135	0,372			#125	0,478
		#142	1,115			#138	0,266			#131	0,053
		#144	0,743			#139	0,372			#132	0,319
		#145	0,106			#142	0,637			#133	0,531
		#146	0,425			#144	0,106			#135	0,106
		#147	0,425			#148	0,478			#136	0,85
		#149	0,425			#149	0,106				
		#150	0,372			#151	0,106				
		#152	0,212			#152	0,212				
		#154	0,85			#153	0,106				
		#155	1,009			#154	0,425				
		#158	0,637			#155	0,584				
		#160	0,743			#156	0,159				
		#161	0,106			#157	0,106				
		#163	0,212			#158	0,106				
		#164	1,115			#159	0,159				
		#165	0,212			#160	0,212				
		#166	0,372			#161	0,212				
		#169	0,372			#163	1,54				
		#170	0,425			#166	0,372				
		#172	0,266			#167	1,221				
		#173	0,743			#169	0,903				
		#174	0,319			#173	0,159				
						#175	0,69

Figura A. 1 – Imagens da bolhas acensionais de ozônio e do respectivo campo de velocidade instantâneo. $H=1,02\text{m}/S5/Q=268\text{Lg/h}$.

Figura A. 2 – Imagens da bolhas acensionais de ozônio e do respectivo campo de velocidade instantâneo. $H=1,52\text{m}/S5/Q=67\text{Lg/h}$.

Figura A. 3 – Imagens da bolhas acensionais de ozônio e do respectivo campo de velocidade instantâneo. $H=1,92\text{m}/S5/Q=268\text{Lg/h}$.