

TRATAMENTO EM CONTÍNUO DE EFLUENTES CORADOS POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares

Licenciada em Engenharia Química pelo ISEP

Dissertação submetida para cumprimento
parcial dos requisitos para obtenção do
grau de Mestre em Engenharia do
Ambiente, Ramo Gestão e Tratamento de
Resíduos Industriais

Dissertação realizada sob a orientação de:
Prof. Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira
Prof. Doutor José Joaquim de Melo Órfão



Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

2006

Agradecimentos

Aos meus orientadores Professor Doutor Fernando Pereira e Professor Doutor José Órfão agradeço o facto de me terem acolhido no grupo de investigação para o desenvolvimento deste projecto. Agradeço igualmente todo o apoio, simpatia e disponibilidade e todos os conhecimentos que me transmitiram, sem os quais não teria sido possível realizar este projecto.

Agradeço a bolsa de investigação concedida no âmbito do projecto ANOXITRATA financiado pelo POCTI.

Ao Professor Doutor J.L. Figueiredo, Coordenador Científico do Laboratório de Catálise e Materiais, agradeço todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, Cláudia, Filomena, Patrícia, Vera, Bruno e Filipe, agradeço toda a ajuda e companheirismo. Especialmente àqueles que me dispensaram o seu precioso tempo: à Patrícia pelo apoio na fase de arranque do projecto e sempre que necessário; à Vera pelo auxílio na modelização em MATLAB; à Cláudia pelas “dicas” pertinentes.

À minha Mãe e Irmão agradeço toda a educação, valores e ensinamentos transmitidos que fizeram com que me tornasse a pessoa que hoje sou. Agradeço também todo o carinho, dedicação e paciência com que me apoiaram ao longo da vida.

Ao Carlos agradeço, do fundo do coração, todo o amor, dedicação, compreensão e paciência que permitiram que atingisse mais um objectivo a que me propus.

Resumo

Este trabalho tem como objectivo estudar a descoloração e mineralização de soluções coradas, em contínuo, por três processos diferentes: ozonização, adsorção em leito fixo de carvão activado e ozonização na presença de um leito fixo de carvão activado. Para tal avaliou-se o efeito de vários parâmetros na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em soluções de corantes e efluentes têxteis com o objectivo de otimizar as condições operatórias. Avaliou-se ainda a possibilidade de regeneração *in-situ* do carvão activado por acção do ozono.

No processo de ozonização começou-se por avaliar o efeito de vários parâmetros tais como: concentração de corante à entrada, dose de ozono aplicada, pH, condutividade e sentido do fluxo de líquido. Concluiu-se que o ozono é eficiente na descoloração de soluções, mas é consideravelmente menos eficiente em termos de remoção de TOC.

Os ensaios de adsorção em leito fixo de carvão activado tiveram como objectivo otimizar as condições operatórias e avaliar a capacidade de adsorção do carvão activado seleccionado durante o funcionamento em contínuo. Verificou-se que a adsorção em carvão activado permite obter eficiências de descoloração e remoção de TOC elevadas mas ao fim de algum tempo o carvão activado vai ficando saturado e a eficiência de remoção diminui.

Os ensaios de oxidação química com ozono na presença de carvão activado foram realizados para avaliar o efeito da utilização conjunta de ozono e carvão activado. Concluiu-se que a utilização conjunta do ozono e de carvão activado permite aumentar a descoloração obtida e aumentar significativamente a eficiência de remoção de TOC, mesmo quando o carvão activado se encontra parcialmente saturado. O carvão activado actua não só como adsorvente mas também como catalisador, promovendo a decomposição do ozono.

Uma vez demonstrada a aplicabilidade prática da combinação da ozonização e adsorção em carvão activado realizaram-se ensaios para avaliar qual a melhor configuração deste processo, concluindo-se que a configuração da coluna desempenha um papel importante nos resultados obtidos. As configurações da coluna que permitem obter eficiências de remoção de cor e TOC mais elevadas

são as configurações em série e a configuração com carvão activado na parte superior da coluna.

Avaliou-se ainda a possibilidade de dessorção dos compostos adsorvidos no carvão activado e regeneração *in-situ* do carvão activado por acção do ozono. Observou-se que a adsorção é irreversível e a regeneração *in-situ* do carvão activado por acção do ozono só ocorre em determinadas condições.

Os resultados obtidos demonstram claramente que a ozonização na presença de um leito fixo de carvão activado é uma técnica promissora para o tratamento final de efluentes corados. A aplicabilidade prática deste processo foi demonstrada utilizando-o como tratamento terciário de efluentes têxteis submetidos previamente a tratamentos biológicos.

Abstract

The main goal of this work was the study of the decolourisation and mineralisation of coloured solutions, under continuous operation, by three processes: ozonation, adsorption on a fixed activated carbon bed and ozonation in the presence of the fixed activated carbon bed. The effect of several parameters in colour and TOC removal and ozone consumption of dye solutions and textile effluents was investigated with the aim to optimize the operation conditions. The possibility of in-situ regeneration of activated carbon by ozone action was also evaluated.

The effect of some parameters (inlet dye concentration, applied ozone dose, pH, conductivity and liquid flow direction) was evaluated in the ozonation. Ozonation was found to be effective for decolourisation of solutions, but only has a slight effect on TOC removal.

Adsorption on a fixed activated carbon bed experiments was carried out in order to optimise the operation conditions and to evaluate the adsorption capacity of the activated carbon under continuous operation. It was observed that the adsorption on a fixed activated carbon bed allows to achieve high decolourisation and TOC removal, but during the adsorption processes the activated carbon become saturated and the removal efficiency decreases.

The experiments of ozonation in the presence of the fixed activated carbon bed were carried out to evaluate the effect of the combination of ozone and activated carbon. It was observed that this combination enhances both the decolourisation and the mineralisation of the solutions. Activated carbon acts both as an adsorbent and as a catalyst, promoting the ozone decomposition.

After the applicability of the combination of ozone and activated carbon was demonstrated, experiments were carried out in order to evaluate the best reactor configuration for this process. The column configuration plays an important role in the results obtained. The configurations in series and with activated carbon in the upper part of the column shown the highest colour and TOC removal.

The possibility of desorption of the organic matter adsorbed on the activated carbon and in-situ regeneration of activated carbon by ozone was also studied. It was observed that adsorption is irreversible and the in-situ regeneration of the activated carbon by ozone only occurs under specific conditions.

The results obtained clearly show that ozonation in the presence of a fixed activated carbon bed is a promising technique for the final treatment of coloured effluents. Practical application of this process was validated by treating two industrial textile effluents, collected after two different biological treatments.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Sector Têxtil.....	1
1.1.1	Caracterização do sector.....	1
1.1.2	Problemas ambientais do sector.....	3
1.1.2.1	Efluentes líquidos	4
1.1.2.2	Resíduos sólidos	7
1.1.2.3	Emissões gasosas e ruído.....	8
1.1.2.4	O problema da cor	8
1.2	Ozono	18
1.2.1	Caracterização e campos de aplicação	18
1.2.2	Química do ozono.....	20
1.2.3	Descoloração de efluentes por ozonização	22
1.3	Ozonização catalítica	25
1.3.1	Ozonização catalítica homogénea.....	26
1.3.2	Ozonização catalítica heterogénea.....	27
1.4	Carvão Activado	29
1.4.1	Caracterização e campos de aplicação	29
1.4.2	Descoloração de efluentes com carvão activado.....	34
1.5	Ozonização catalisada por carvão activado	35
1.5.1	Descoloração de efluentes com ozono e carvão activado	40
1.6	Objectivos do trabalho	43
2	Materiais e Métodos Experimentais.....	45
2.1	Materiais utilizados	45
2.1.1	Ozono	45
2.1.2	Carvão activado.....	45
2.1.3	Corantes	46
2.1.4	Efluente têxtil	49
2.2	Instalação experimental.....	49
2.3	Oxidação com ozono	51
2.4	Adsorção em leito fixo de carvão activado	52
2.5	Oxidação com ozono na presença de carvão activado	53

2.6	Métodos analíticos.....	54
2.7	Estudo hidrodinâmico	54
2.7.1	Modelização da coluna	57
2.7.1.1	Coluna sem enchimento	57
2.7.1.2	Coluna com enchimento	62
2.8	Transferência de massa de ozono na coluna	67
2.8.1	Determinação do coeficiente de transferência de massa do ozono na coluna	69
3	Resultados e Discussão	73
3.1	Oxidação com ozono	73
3.1.1	Degradação do corante ácido (C.I. acid blue 113) por oxidação com ozono	74
3.1.1.1	Influência da concentração de corante à entrada	74
3.1.1.2	Influência da quantidade de ozono fornecida	76
3.1.1.3	Influência do pH da solução de corante.....	84
3.1.1.4	Influência da condutividade da solução de corante	88
3.1.1.5	Influência do caudal de líquido em contracorrente	90
3.1.2	Degradação de corantes de diferentes classes por oxidação com ozono	91
3.1.3	Degradação de um efluente real por oxidação com ozono.....	94
3.1.3.1	Influência da quantidade de ozono fornecida	95
3.1.3.2	Influência do pH do efluente	106
3.2	Ensaio de adsorção	110
3.2.1	Adsorção do corante ácido (C.I. Acid Blue 113)	111
3.2.1.1	Influência do diâmetro das partículas de carvão activado	112
3.2.1.2	Influência da utilização de uma corrente gasosa	113
3.2.2	Adsorção do corante reactivo (C.I. Reactive Yellow 3).....	115
3.2.3	Adsorção de um efluente real	116
3.3	Oxidação química com ozono na presença de carvão activado.....	119
3.3.1	Oxidação química com ozono do corante ácido (C.I. Acid Blue 113) na presença de carvão activado	119
3.3.2	Oxidação química com ozono do corante reactivo (C.I. Reactive Yellow 3) na presença de carvão activado.....	122

3.3.3	Oxidação química com ozono do efluente real na presença de carvão activado	123
3.4	Comparação da degradação pelos três processos	126
3.4.1	Corante ácido	126
3.4.2	Corante reactivo	128
3.4.3	Efluente real.....	130
3.5	Configuração da coluna.....	132
3.5.1	Corante ácido	134
3.5.2	Corante reactivo	138
3.5.3	Efluente real.....	141
3.6	Ciclos de adsorção do carvão activado	145
3.6.1	Corante ácido	146
3.6.2	Efluente real.....	147
3.7	Ciclos de regeneração do carvão	149
3.7.1	Regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do corante ácido.....	150
3.7.2	Regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do efluente	153
4	Conclusões e sugestões de trabalho futuro.....	159
	Referências Bibliográficas	163
	Anexos	173
A.	Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do corante ácido	a.1
B.	Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização dos corantes estudados.....	b.1
C.	Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do efluente ER1.....	c.1
D.	Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do efluente ER2.....	d.1
E.	Resultados correspondentes aos ensaios de adsorção do corante ácido.....	e.1
F.	Resultados correspondentes aos ensaios de adsorção do corante C.I. Reactive Yellow 3	f.1
G.	Resultados correspondentes aos ensaios de adsorção do efluente ER2.....	g.1
H.	Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do corante C.I. ácido na presença de carvão activado.....	h.1
I.	Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do corante reactivo na presença de carvão activado.....	i.1
J.	Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do efluente ER2 na presença de carvão activado.....	j.1

K. Resultados correspondentes aos ensaios de selecção da configuração da coluna para o corante ácido.....	k.1
L. Resultados correspondentes aos ensaios de selecção da configuração da coluna para o corante reactivo.....	l.1
M. Resultados correspondentes aos ensaios de selecção da configuração da coluna para o efluente ER1.....	m.1
N. Resultados correspondentes aos ensaios dos ciclos de adsorção do corante ácido.....	n.1
O. Resultados correspondentes aos ensaios dos ciclos de adsorção do efluente ER1.....	o.1
P. Resultados correspondentes aos ensaios de regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do corante ácido.....	p.1
Q. Resultados correspondentes aos ensaios de regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do efluente ER1.....	q.1
R. Resultados correspondentes aos ensaios do estudo hidrodinâmico.....	r.1
S. Resultados correspondentes aos ensaios de determinação do coeficiente de transferência de massa.....	q.1

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Esquema representativo das principais fases do processo produtivo do sector têxtil [3].	2
Figura 1.2 – Distribuição percentual dos efluentes líquidos por subsector da indústria têxtil [2].	5
Figura 1.3 – Distribuição percentual dos resíduos sólidos por subsector da indústria têxtil [2].	8
Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura do carvão activado. (Adaptado da Ref. [45])	31
Figura 2.1 – Esquema da instalação experimental.	50
Figura 2.2 – Curva $F(t)$ obtida experimentalmente.	58
Figura 2.3 – Curva $E(t)$.	58
Figura 2.4 – Curva $E(\theta)$ experimental e do modelo de reactores em série.	60
Figura 2.5 – Curva $E(\theta)$ experimental e do modelo de dispersão axial.	61
Figura 2.6 – Curva $F(t)$ obtida experimentalmente.	63
Figura 2.7 – Curva $E(t)$.	63
Figura 2.8 – Curvas $E(\theta)$ experimental e do modelo de reactores em série.	65
Figura 2.9 – Curva $E(\theta)$ experimental e do modelo dispersão axial.	66
Figura 2.10 – Evolução da concentração de a) ozono dissolvido na fase líquida e b) ozono na corrente gasosa, à saída da coluna.	70
Figura 3.1 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando a concentração à entrada de corante ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).	75
Figura 3.2 – Influência da concentração de corante à entrada na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do corante ácido ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$).	76
Figura 3.3 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando o caudal de líquido ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).	77

Figura 3.4 – Influência do caudal de líquido na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do corante ácido ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).....	78
Figura 3.5 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando a concentração de ozono à entrada ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 7$)....	79
Figura 3.6 – Influência da concentração de ozono na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do corante ácido.....	80
Figura 3.7 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando o caudal de gás ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).	81
Figura 3.8 – Influência do caudal de gás na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do corante ácido.	82
Figura 3.9 – Influência da quantidade de ozono fornecida na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do corante ácido.....	83
Figura 3.10 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando o pH da solução de corante ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$).	85
Figura 3.11 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando o pH da solução de corante, utilizando solução tampão ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$).	86
Figura 3.12 – Influência do pH na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em estado estacionário durante a ozonização do corante ácido ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$).....	86
Figura 3.13 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando a condutividade da solução de corante ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).....	89
Figura 3.14 – Influência da condutividade na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do corante ácido.....	89

Figura 3.15 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando a direcção do caudal de líquido ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).	91
Figura 3.16 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a oxidação dos diferentes corantes com ozono ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).	92
Figura 3.17 – Remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na oxidação com ozono dos corantes estudados (ND – não determinado).	93
Figura 3.18 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254 \text{ nm}$ e f) remoção de TOC durante ozonização do efluente ER1, variando a concentração de ozono à entrada ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 7,6$).	96
Figura 3.19 – Influência da concentração de ozono à entrada na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER1.	97
Figura 3.20 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254 \text{ nm}$ e f) remoção de TOC durante ozonização do efluente ER2, variando a concentração de ozono à entrada ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 8,4$).	98
Figura 3.21 – Influência da concentração de ozono à entrada na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER2.	99
Figura 3.22 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254 \text{ nm}$ e f) remoção de TOC durante a ozonização do efluente ER1, variando o caudal do efluente ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7,6$).	101
Figura 3.23 – Influência do caudal de efluente na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER1.....	101

Figura 3.24 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e f) remoção de TOC durante a ozonização do efluente ER2, variando o caudal de efluente ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 8,4$).	102
Figura 3.25 – Influência do caudal de efluente na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER2.....	103
Figura 3.26 – Influência da dose de ozono aplicada na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER1 ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 7,6$).	104
Figura 3.27 – Influência da dose de ozono aplicada na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER2 ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 8,4$).	105
Figura 3.28 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e f) remoção de TOC durante a oxidação com ozono, variando o pH da solução de efluente ER1 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$).	107
Figura 3.29 – Influência do pH na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER1.....	107
Figura 3.30 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e f) remoção de TOC durante a oxidação com ozono, variando o pH da solução de efluente ER2 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$).	109
Figura 3.31 – Influência do pH na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER2.....	109
Figura 3.32 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC durante a adsorção do corante ácido em carvão activado, para os diferentes diâmetros de partículas.	112
Figura 3.33 – Evolução da remoção de cor no ensaio de adsorção do corante ácido em carvão activado com e sem passagem de uma corrente gasosa.	114
Figura 3.34 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC no ensaio de adsorção do corante reactivo em carvão activado.	115

Figura 3.35 – Evolução da remoção de a) cor a $\lambda = 436, 525$ e 620 nm e matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e b) remoção de TOC durante a adsorção do efluente ER2 em carvão activado.....	118
Figura 3.36 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC e c) ozono à saída durante a oxidação do corante ácido com ozono na presença de carvão activado.	120
Figura 3.37 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC e c) ozono à saída durante a oxidação do corante reactivo com ozono na presença de carvão activado.	123
Figura 3.38 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC e c) ozono à saída durante a oxidação do efluente ER2 com ozono na presença de carvão activado.	125
Figura 3.39 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída nos ensaios realizados com o corante ácido.	127
Figura 3.40 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída nos ensaios realizados com o corante reactivo.	129
Figura 3.41 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436 , b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e f) remoção de TOC nos três processos estudados.	131
Figura 3.42 – Esquema das configurações da coluna utilizadas.....	133
Figura 3.43 - Resultados experimentais de remoção de a) cor e b) TOC e c) ozono à saída obtidos nas diferentes configurações estudadas para o corante ácido ($C_{\text{corante}, e} = 50$ mg/L).	135
Figura 3.44 - Remoção de cor e TOC obtida em estado estacionário nas diferentes configurações estudadas para o corante ácido ($C_{\text{corante}, e} = 50$ mg/L).	136
Figura 3.45 - Resultados experimentais de remoção de a) cor e b) TOC e c) ozono à saída obtidos nas diferentes configurações estudadas para o corante reactivo ($C_{\text{corante}, e} = 50$ mg/L).	139
Figura 3.46 - Remoção de cor e TOC obtida em estado estacionário nas diferentes configurações estudadas para o corante reactivo ($C_{\text{corante}, e} = 50$ mg/L).	140

Figura 3.47 - Resultados experimentais de remoção de a) cor a 620 nm, b) TOC e c) ozono à saída obtidos nas diferentes configurações estudadas para o efluente ER1.	143
Figura 3.48 - Remoção de cor e TOC obtida em estado estacionário nas diferentes configurações estudadas para o efluente ER1.	144
Figura 3.49 – Resultados experimentais de remoção de cor obtidos durante os ensaios cíclicos de adsorção do corante ácido seguida de passagem de uma corrente de água destilada.	147
Figura 3.50 – Resultados experimentais de remoção de cor, a 620 nm, obtidos durante os ensaios cíclicos de adsorção do efluente ER1 seguido de passagem de uma corrente de água destilada.	149
Figura 3.51 – Resultados experimentais de remoção de cor do corante ácido obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono.	152
Figura 3.52 – Resultados experimentais de ozono à saída durante os ciclos de regeneração do carvão activado, utilizado na adsorção do corante ácido, com ozono.	152
Figura 3.53 – Resultados experimentais de remoção de cor e TOC do efluente ER1 obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono.	156
Figura 3.54 – Resultados experimentais de ozono à saída obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado, utilizado na adsorção do efluente ER1, com ozono.	156

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Valores característicos de efluentes líquidos resultantes da indústria algodoeira [3].	6
Tabela 1.2 – Valores de alguns parâmetros verificados nos efluentes líquidos de diferentes processos da indústria têxtil [5].	6
Tabela 1.3 – Valores típicos de alguns parâmetros nos efluentes líquidos das operações de um processo de tingimento de malha 100% algodão, com corantes reactivos [5].	7
Tabela 1.4 – Valores típicos de fixação e rejeição de alguns corantes [6].	10
Tabela 1.5 – Sumário de técnicas de remoção de cor utilizadas em efluentes industriais (Adaptado das Ref. [6, 8]).	17
Tabela 2.1 – Caracterização textural do carvão activado NORIT GAC 1240 PLUS [60].	46
Tabela 2.2 – Corantes seleccionados e respectivas características [77].	47
Tabela 2.3 – Condições operatórias.	62
Tabela 2.4 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$.	70
Tabela 2.5 – Resultados obtidos em estado estacionário.	71
Tabela 2.6 – Parâmetros estimados.	71
Tabela 3.1 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após os tratamentos biológicos.	95
Tabela 3.2 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção do corante ácido.	112
Tabela 3.3 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção do corante ácido.	114
Tabela 3.4 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção do corante reactivo.	115
Tabela 3.5 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após os tratamentos biológicos.	117
Tabela 3.6 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção do efluente ER2.	117
Tabela 3.7 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de oxidação do corante ácido com ozono na presença de carvão activado.	120

Tabela 3.8 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de oxidação do corante reactivo com ozono na presença de carvão activado. .	122
Tabela 3.9 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após os tratamentos biológicos.	124
Tabela 3.10 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de oxidação do efluente ER2 com ozono na presença de carvão activado.	124
Tabela 3.11 – Condições operatórias.....	127
Tabela 3.12 – Condições operatórias.....	128
Tabela 3.13 – Condições operatórias.....	130
Tabela 3.14 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após o tratamento biológico, efluente ER1.....	142
Tabela 3.15 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após o tratamento biológico.	148

Nomenclatura

C – concentração, mg/L

CA – carvão activado

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias, mgO₂/L

C_{corante, e} – concentração de corante à entrada da coluna, mg/L

C_G – concentração de ozono na fase gasosa, g/cm³

C_{G e} – concentração de ozono na fase gasosa à entrada da coluna, g/cm³

C_{G s} – concentração de ozono na fase gasosa à saída da coluna, g/cm³

C_L^{*} – concentração de ozono dissolvido no equilíbrio, g/cm³

C_L – concentração de ozono dissolvido na fase líquida, g/cm³

C_e – concentração da solução à entrada da coluna, mg/L

C_{O3, e} – concentração de ozono à entrada da coluna, g/cm³

C_{O3, s} – concentração de ozono à saída da coluna, g/cm³

CQO – Carência Química de Oxigénio, mgO₂/L

D – coeficiente dispersão axial, cm²/s

d_{CA} – diâmetro médio das partículas de carvão activado, mm

DTR – Distribuição dos Tempos de Residência

ER1 – efluente têxtil bruto tratado biologicamente num rector airlift piloto

ER2 – mistura de 50% do efluente têxtil bruto com 50% do efluente têxtil bruto previamente tratado num digestor anaeróbio piloto, mistura essa posteriormente tratada num rector airlift piloto

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

GAC – carvão activado granular

h – altura de líquido na coluna, cm

H_e – constante de Henry, atm

h_{Leito} – altura do leito de carvão activado, cm

h_{Líquido} – altura do líquido na coluna, cm

h_{Total} – altura do leito de carvão activado, esferas e líquido, cm

k_d – constante cinética de decomposição de ozono, min⁻¹

K_{La} – coeficiente global de transferência de massa, min⁻¹

L₁ – tamanho médio do microporos mais pequenos, nm

M – massa molar

m_{CA} – massa de carvão activado, g

N – número de reactores em série

P – pressão, atm

Pe – número de Peclet

pH – valor de pH

Q_G – caudal de gás, cm^3/min

Q_L – caudal de líquido, cm^3/min

R – constante de gás ideal, $0,0821 atmL/(molK)$

S – área de secção recta da coluna, cm^2

S_{BET} – área específica calculada pelo método de B.E.T., m^2/g

SDT – sólidos dissolvidos totais, $mgSDT/L$

S_{meso} – área específica de mesoporos determinada pelo método t, m^2/g

SST – sólidos suspensos totais, $mgSST/L$

T – temperatura, K

t – tempo, min

TOC – carbono orgânico total, mg/L

TOC_e – carbono orgânico total à entrada da coluna, mg/L

UV/Vis – Ultravioleta/Visível

v - velocidade do soluto, cm/min

V – volume de reactor, cm^3

V_{CA} – volume de carvão activado, cm^3

V_{Coluna} – volume da zona da coluna ocupada, cm^3

V_{esf} – volume da zona da coluna que contém as esferas, cm^3

V_{fluido} – volume de fluido sem sólidos na coluna com enchimento, cm^3

V_{Leito} – volume da zona da coluna que contém o carvão activado, cm^3

V_{micro} – volume específico de microporos calculado pelo método t, cm^3/g

W_{01}, W_{02} – volumes específicos das duas estruturas de microporos calculados pelo método de Dubinin, cm^3/g

W_{micro} – soma dos volumes das duas estruturas de microporos calculados pelo método de Dubinin, cm^3/g

x – posição axial na coluna, cm

z – posição axial normalizada

Símbolos gregos

$\alpha (\lambda)$ – coeficiente espectral de absorção (absorção por percurso óptico), m^{-1}

ε_{Leito} – porosidade do leito de carvão activado

ε_{esf} - porosidade das esferas

$\phi = 2,6$ para solvente água.

θ – tempo adimensional ($\theta = t/\tau$)

λ – comprimento de onda, nm

λ_{max} – comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção, nm

μ – viscosidade do fluído, $g/(cm*s)$

ρ_{CA} – massa volúmica aparente do carvão activado, g/cm^3

ρ – massa volúmica da água, g/cm^3

σ – desvio padrão

τ – tempo de residência médio (V/Q), min

τ_i – tempo de residência médio na coluna com leito fixo

$(\tau_i = (V_{Leito} * \varepsilon_{Leito} + V_{esf} * \varepsilon_{esf} + V_{fluído})/Q)$, min

σ_{θ}^2 – variância da curva $E(\theta)$

σ_t^2 – variância da distribuição $E(t)$, min^2

1 Introdução

1.1 Sector Têxtil

1.1.1 Caracterização do sector

O sector têxtil é um dos mais antigos e mais complicados da cadeia industrial da indústria transformadora. É um sector fragmentado e heterogéneo dominado maioritariamente por pequenas e médias empresas.

Em 1997, a indústria têxtil Europeia representava [1]:

- 4% da Indústria transformadora;
- 4,2% do valor acrescentado;
- 7,6% do emprego industrial.

Em Portugal, o sector têxtil é um dos principais sectores industriais, responsável por 20% da produção industrial nacional, por 30% do emprego e por 15% do valor acrescentado bruto da indústria transformadora (dados de 1997). O valor das exportações corresponde a 53,3% do total de vendas do sector [2].

No que respeita à distribuição geográfica das empresas têxteis, verifica-se uma clara predominância no Norte, em particular na região do Vale do Ave. Este sector industrial caracteriza-se por elevados consumos de água (poderá consumir até 200L/kg tecido produzido), o que explica a sua grande implantação na região do Vale do Ave e do Cávado e no Fundão [3].

As principais matérias-primas do processo produtivo da indústria têxtil são os substratos têxteis (provenientes das fibras), a água, os corantes, os branqueadores, os tensioactivos, os espessantes e os produtos de acabamento [3]. As fibras utilizadas podem ser de origem natural (seda, algodão, lã, linho), artificiais fabricadas a partir de polímeros existentes na natureza, tais como a celulose (viscose, acetato), sintéticas fabricadas a partir de refinados do petróleo (poliamidas – nylon, poliésteres, acrílicos, lycra) [2, 3].

As fases do processo de fabrico do sector têxtil que ocorrem preferencialmente em Portugal são, por ordem decrescente de volume de produção: acabamentos, confecção, tecelagem e fiação [2].

A indústria têxtil engloba muitos subsectores especializados, dos quais se destacam a têxtil algodoeira e de fibras, que devido às características dos processos industriais apresentam impactes ambientais significativos [3].

No esquema seguinte apresentam-se as principais fases do processo produtivo do sector têxtil.

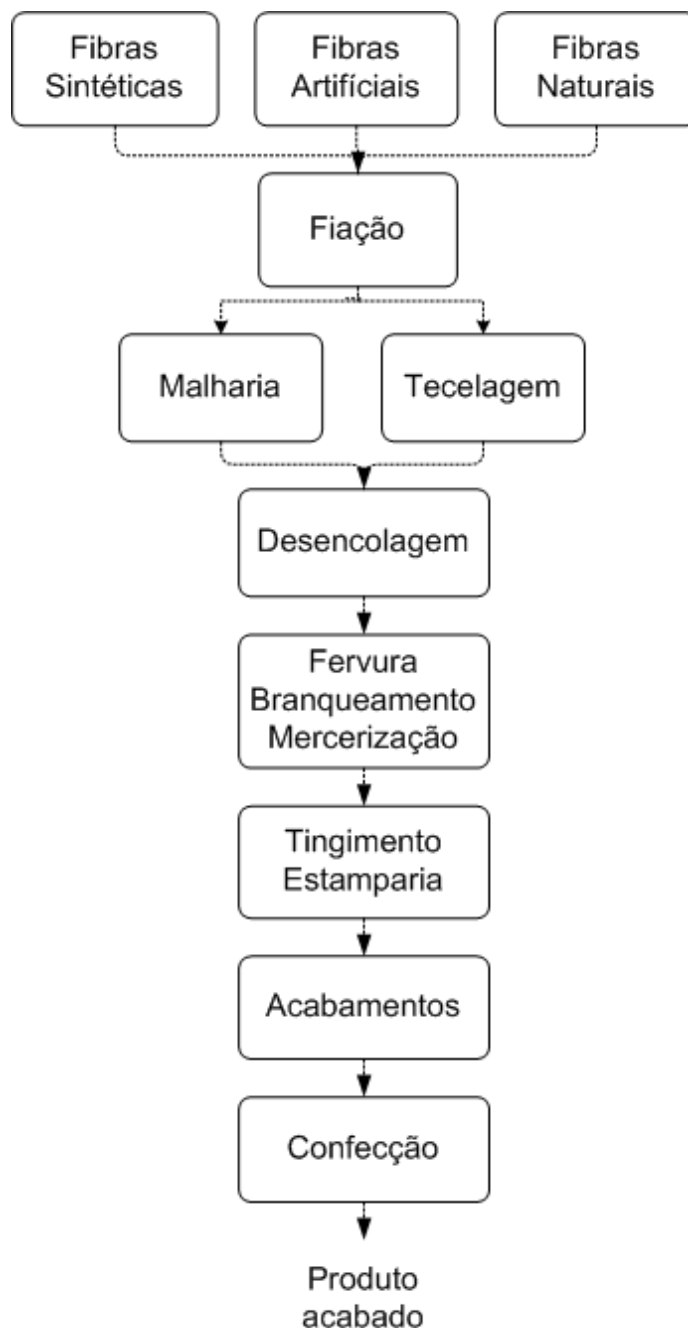


Figura 1.1 - Esquema representativo das principais fases do processo produtivo do sector têxtil [3].

Os efluentes líquidos são em geral fortemente contaminados e resultam fundamentalmente das operações de lavagem, mercerização, desencolagem, branqueamento, tinturaria e acabamentos [2].

1.1.2 Problemas ambientais do sector

A indústria têxtil gera diversos tipos de resíduos, incluindo efluentes líquidos, emissões atmosféricas e resíduos sólidos. A natureza do resíduo gerado depende do subsector têxtil, do processo produtivo e das tecnologias utilizadas e do tipo de fibras e produtos químicos usados [4].

A indústria têxtil sempre foi considerada como um sector de uso intensivo de água. Por esta razão, a principal preocupação ambiental é a quantidade de água descarregada e a carga química envolvida. Outras preocupações importantes são o consumo de energia, as emissões atmosféricas, os resíduos sólidos e os odores, que podem ser um incómodo significativo em certos tratamentos.

Como as emissões atmosféricas têm sido controladas há muito tempo em diferentes países, há um bom registo histórico das emissões atmosféricas de processos específicos. As várias correntes de líquidos provêm de diferentes processos, sendo misturadas para produzir o efluente final, cujas características são o resultado de combinações complexas de diversos factores:

- Tipos de fibras envolvidas;
- Tipos de processos de produção;
- Técnicas aplicadas;
- Tipos de produtos químicos e produtos auxiliares usados no processo.

Além disso, visto que a produção pode mudar extensamente, não apenas durante o ano (por causa das variações sazonais), mas também durante apenas um dia (de acordo com a programação de produção), o resultado das emissões são ainda mais difíceis de padronizar e comparar [1].

A grande concentração de fábricas nos vales dos rios Ave e Cávado gera uma enorme pressão sobre o meio ambiente, dado confluírem nos aterros e nas bacias tanto os resíduos e os efluentes líquidos urbanos provenientes de uma região

densamente povoada, como os resíduos e efluentes industriais provenientes de um grande número de fábricas.

Os resíduos sólidos deste sector industrial, de um modo geral, não são considerados perigosos, no entanto, não existem aterros adequados e algumas das Câmaras Municipais não aceitam os resíduos produzidos pela indústria, pelo que existem problemas para a sua deposição. Relativamente aos efluentes líquidos, a situação é mais complexa. São lançados anualmente nos rios Zêzere, Cávado, Ave e seus afluentes, grandes quantidades de efluentes com elevada carga orgânica, com temperatura elevada, acentuada alcalinidade (no caso do algodão) e elevados teores de corantes e de produtos químicos [2].

O forte crescimento industrial, verificado nas últimas décadas na região do Vale do Ave, provocou inevitavelmente impactes ambientais negativos, sendo o mais visível a contaminação das águas da bacia do Ave. Assim, para dar resposta ao aumento da contaminação das águas desta região foi criado o SIDVA – Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave. O SIDVA tem como objectivo tratar as águas residuais urbanas e industriais independentemente do processo de fabrico que as gerou, de forma a devolver às águas superficiais da bacia hidrográfica do Ave outras utilizações tradicionais entretanto perdidas: abastecimento público, desenvolvimento e sustentação da vida aquática, irrigação e recreio [3].

1.1.2.1 Efluentes líquidos

Praticamente todos os corantes, produtos auxiliares e produtos de acabamento são aplicados nos substratos têxteis em banhos aquosos e quase todas as operações de preparação da fibra, tais como a desencolagem, o branqueamento e a mercerização utilizam sistemas aquosos. Os resíduos resultantes destas operações podem causar problemas ambientais se não forem convenientemente geridos e tratados [4].

A indústria têxtil para além de ser uma das maiores consumidoras de água, é ainda uma grande consumidora de produtos químicos. É, portanto, natural que se gerem grandes quantidades de efluentes líquidos fortemente contaminados que têm obrigatoriamente de se sujeitarem a tratamento antes de serem

descarregados no meio ambiente, uma vez que ultrapassam os limites legislados. A cor é um dos principais problemas das águas residuais provenientes do sector têxtil. Esta contaminação, para além de afectar os meios receptores naturais, impedindo a passagem de luz indispensável para a preservação do ambiente aquático, é de difícil eliminação nas estações de tratamento [2].

Através de dados existentes no CITEVE (Centro Tecnológico das indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal), foi efectuada uma estimativa da relação entre o volume de água consumida e a produção, tendo-se concluído que o consumo específico de água de cada empresa se situa entre cerca de 50 e 250 m³/ton de produto têxtil. O efluente industrial é gerado essencialmente nas tinturarias e estamparias. No entanto, na tecelagem e mais concretamente no processo de descolagem é também gerado efluente industrial, embora em menor quantidade [5].

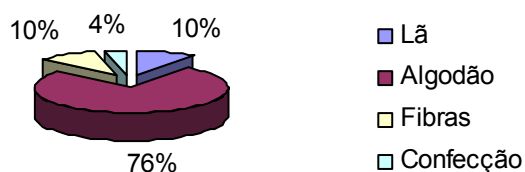


Figura 1.2 – Distribuição percentual dos efluentes líquidos por subsector da indústria têxtil [2].

Analisando a Figura 1.2 verifica-se que o subsector do algodão sobressai fortemente e que, isoladamente, gera mais de 70% da totalidade dos efluentes líquidos da indústria têxtil; os subsectores das fibras sintéticas e artificiais e da lã são responsáveis por 10%, cada. Em conjunto, estes três subsectores totalizam 96% dos efluentes gerados [2].

Os efluentes líquidos provenientes do sector têxtil apresentam como principais características: grandes variações de caudal e composição, grande percentagem de substâncias não biodegradáveis, presença de substâncias tóxicas, temperatura elevada e pH altamente alcalino [3]. Geralmente os parâmetros pH,

CQO, CBO, cor e em certos casos os detergentes excedem os valores limite de emissão previstos na lei [5].

As Tabelas 1.1 e 1.2 fornecem valores médios de pH, CBO₅ (Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias), CQO (Carência Química de Oxigénio), SDT (Sólidos Dissolvidos Totais) e SST (Sólidos Suspensos Totais) dos efluentes têxteis.

Tabela 1.1 – Valores característicos de efluentes líquidos resultantes da indústria algodoeira [3].

Parâmetro	Desencolagem	Branqueamento	Tingimento	Acabamentos
pH	5,5	10,0	10,2	10,7
CBO ₅ (mgO ₂ /L)	1595	154	108	204
CQO (mgO ₂ /L)	3320	320	816	960
SDT (mg/L)	5650	536	847	1127

Tabela 1.2 – Valores de alguns parâmetros verificados nos efluentes líquidos de diferentes processos da indústria têxtil [5].

Parâmetro	Lavagem da lã	Tingimento do algodão	Tingimento da lã	Estamparia
CBO ₅ (mgO ₂ /L)	8000 - 20000	130 - 350	100 - 400	800 - 1500
CQO (mgO ₂ /L)	20000 - 60000	500 - 900	300 - 1000	2000 - 40000
SST (mg/L)	6000 - 15000	80 - 150	100 - 150	200 - 600

Na Tabela 1.3 apresenta-se um exemplo dos parâmetros: CQO, SST, pH e condutividade dos efluentes das operações de um processo de tingimento de malha 100% algodão com corantes reactivos. Podem ser encontrados efluentes com elevada concentração de matéria orgânica, ainda que com pouca cor, como é o caso da operação de fervura; efluentes com elevada carga orgânica, cor e sais dissolvidos, como é o caso dos provenientes do tingimento; ou águas quase limpas como é o caso de alguns enxaguamentos [5].

Tabela 1.3 – Valores típicos de alguns parâmetros nos efluentes líquidos das operações de um processo de tingimento de malha 100% algodão, com corantes reactivos [5].

Operação	CQO (mg/L O ₂)	SST (mg/L)	pH	Condutividade (μS/cm)
Fervura	7082	1735	9,5	3880
1º Enxaguamento	2638	27	9,5	1707
2º Enxaguamento	1164	16	9,4	938
Tingimento	2165	40	10,6	82400
1º Enxaguamento	1152	25	10,6	33000
2º Enxaguamento	537	70	10,8	11600
Ensaboamento	863	-	10,2	4500
1º Enxaguamento	359	57	9,8	1478
2º Enxaguamento	133	12	8,0	701
3º Enxaguamento	48	6	7,3	406
Amaciamento	420	19	5,9	556

1.1.2.2 Resíduos sólidos

O foco de poluição mais visível deste sector são os efluentes líquidos. O segundo problema são as lamas provenientes das ETAR's (Estação de Tratamento de Águas Residuais) e os resíduos sólidos gerados. Em geral, os resíduos sólidos não são perigosos; apesar disso, eles constituem um grande incómodo e encargo para as empresas. Avaliam-se em 80730 t/ano os resíduos de fibras e em 9500 t/ano as lamas de ETAR (18454 t/ano quando todos os efluentes líquidos forem tratados). Acrescem 111996 t/ano de outros resíduos (papel, cartão, plástico, metais, embalagens compósitas, sucatas e cinzas) e ainda, 506 m³/ano de óleos de motores, transmissão e lubrificação [2].

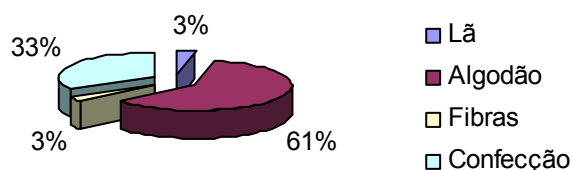


Figura 1.3 – Distribuição percentual dos resíduos sólidos por subsector da indústria têxtil [2].

Analisando a Figura 1.3 verifica-se que dos resíduos sólidos gerados, 94% são originados nos subsectores do algodão e da confecção, sendo o subsector do algodão responsável por quase o dobro da quantidade gerada pelo subsector da confecção [2].

1.1.2.3 Emissões gasosas e ruído

De acordo com um estudo de caracterização do sector realizado pelo CITEVE, as emissões atmosféricas realizadas neste sector encontram-se, de uma maneira geral, abaixo dos limites legais tanto em relação à concentração dos poluentes, como aos respectivos níveis de caudal máximo.

Em relação ao ruído gerado verifica-se que os níveis não são críticos, com excepção de duas secções inevitavelmente barulhentas: a fiação e a tecelagem [3].

1.1.2.4 O problema da cor

O processo de tingimento é um método para colorir o material têxtil, durante o qual é aplicado um corante ao substrato de forma a obter-se o desempenho e solidez apropriada para o uso pretendido. O corante é uma molécula que contém um grupo cromóforo (sistema conjugado) capaz de interagir com a luz. O

tingimento têxtil envolve o uso de um grande número de diferentes produtos químicos e auxiliares, para melhorar o processo de tingimento [1].

Os corantes incluem uma grande variedade de compostos químicos. O sistema de classificação dos corantes, o Colour Index, atribui em primeiro lugar um nome genérico CI (CI generic name) baseado nas suas características de aplicação e em segundo lugar um número de constituição CI (CI constitution number) baseado na sua estrutura química, no caso de ser conhecida. As classes de corantes mais utilizados são os corantes ácidos, básicos ou catiónicos, azóicos, directos, reactivos, dispersos, sulfurosos, metálicos e cuba [6]. Os corantes mais utilizados na indústria têxtil são sintéticos e produzidos a partir de derivados do carvão e de intermediários petrolíferos. Alguns corantes naturais, de origem animal ou vegetal, também são usados mas são relativamente pouco importantes comercialmente [4].

A indústria têxtil usa e rejeita grandes quantidades de água, sendo as águas residuais a principal via pela qual os corantes entram no meio ambiente. Por exemplo, das 450 mil toneladas de corantes produzidas em 1978, 41 mil toneladas foram rejeitadas nos efluentes derivados do processamento na indústria têxtil e estima-se que 9 mil toneladas correspondiam às perdas nas tinturarias têxteis. Esta situação de excessivo desperdício levou à imposição de regulamentos ambientais apertados [6]. Através de dados existentes no CITEVE, foi efectuada uma estimativa dos produtos químicos utilizados pela indústria têxtil. Os consumos específicos variam entre 6 e 32 kg de corante por tonelada de produção e entre 62 e 1160 kg de produtos auxiliares por tonelada de produção [5].

Os corantes rejeitados para o meio ambiente resultam principalmente dos banhos de tingimento esgotados e, também, dos banhos de enxaguamento e lavagem, que incluem todo o corante que não foi fixado na fibra. O grau de fixação do corante na fibra é o principal factor que determina a rejeição desse corante para o meio ambiente. Existe uma grande divergência quanto aos valores médios ou típicos de fixação para as diversas combinações corante/substrato, uma vez que a fixação depende das condições em que se faz o tingimento e de factores como a intensidade da cor, o método de aplicação e a razão de banho. Sendo

impossível apresentar dados precisos, pode no entanto fazer-se uma estimativa dos valores de fixação e consequentemente das percentagens de rejeição de alguns corantes, como se mostra na Tabela 1.4 [6].

Tabela 1.4 – Valores típicos de fixação e rejeição de alguns corantes [6].

Corante	Fibra de aplicação	Grau de fixação (%)	Perda no efluente (%)
Ácido	Poliamida	80 - 95	5 - 20
Básico	Acrílica	95 - 100	0 - 5
Directo	Celulose	70 - 95	5 - 30
Disperso	Poliéster	90 - 100	0 - 10
Metálico	Lã	90 - 98	2 - 10
Reactivo	Celulose	50 - 90	10 - 50
Sulfuroso	Celulose	60 - 90	10 - 40
Cuba	Celulose	80 - 95	5 - 20

O problema dos efluentes corados relaciona-se sobretudo com o tingimento das fibras celulósicas e particularmente com os corantes reactivos [6]. Os corantes reactivos são extensamente usados e possuem um baixo grau de fixação; por esta razão, requerem especial atenção quer para maximizar o grau de fixação quer para minimizar a cor descarregada no efluente [4].

A toxicidade dos efluentes líquidos gerados na indústria têxtil varia consideravelmente. Dados existentes revelam que algumas instalações produzem efluentes com elevada toxicidade aquática, enquanto que outras apresentam níveis de toxicidade baixos ou quase nulos. Inúmeros compostos podem contribuir para a toxicidade dos efluentes têxteis incluindo corantes, produtos químicos auxiliares e detergentes. As fontes de toxicidade dos efluentes líquidos gerados na indústria têxtil são difíceis de identificar. Apesar da falta de conhecimento sobre a composição exacta ou toxicidade da maioria dos corantes têxteis e produtos químicos auxiliares, há um grande conhecimento dos grupos de agentes químicos que contribuem para a toxicidade dos efluentes líquidos gerados na indústria têxtil. Estes agentes incluem: sais, detergentes, metais, compostos orgânicos tóxicos, biocidas e aniões tóxicos. A maioria dos corantes apresentam baixa toxicidade aquática. Os detergentes, emulsificantes e amaciadores são usados na maioria dos processos têxteis e podem ter uma contribuição importante

na toxicidade e na CBO do efluente têxtil. Os detergentes são os que mais contribuem para a toxicidade e formação de espumas dos efluentes líquidos gerados na indústria têxtil [4].

Não é evidente que os corantes, nas concentrações em que estão normalmente presentes nos cursos de água, sejam tóxicos para os peixes e para outras formas de vida. Os dados publicados de toxicologia suportam este ponto de vista. Foi sugerido que cores fortes podem reduzir a penetração da luz, afectando assim o crescimento de plantas provocando impactos nos invertebrados e noutras formas de vida. As áreas dos rios onde há baixa actividade biológica associada a corantes podem ser afectadas por outras formas de poluição. Consequentemente, as alegações de toxicidade devida aos corantes não estão provadas. No entanto, é geralmente aceite que a cor em meios de água é um problema estético e um perigo ecológico [6].

Os fabricantes de corantes pretendem que estes apresentem uma elevada estabilidade química e fotolítica de modo a cumprir os requisitos dos consumidores. Uma consequência desta estabilidade é que os corantes não são facilmente degradáveis, resistindo aos processos de tratamento biológico. Assim, os corantes podem passar para os cursos de água a não ser que sejam removidos por processos físicos ou químicos na estação de tratamento de águas residuais.

A contribuição do fabricante de corantes para minimizar o impacto dos corantes no ambiente passa pela investigação e desenvolvimento de novos corantes menos prejudiciais ao ambiente, desenvolvimento e aplicação de processos de minimização de resíduos e redução de cargas de corantes no efluente e aconselhamento do seu tratamento.

As empresas de tratamento de águas residuais podem desenvolver sistemas de tratamento conjunto de efluentes domésticos e industriais, mas a variabilidade sazonal e anual dos corantes no efluente não permite uma solução única que garanta taxas de remoção de cor adequadas.

A investigação na remoção de cor desenvolve-se essencialmente em duas direcções: a substituição de corantes por outros menos poluentes, o estudo e

desenvolvimento de diferentes processos de tratamento de efluentes de tinturarias têxteis.

Não existe uma resposta imediata para este problema e apenas através de um trabalho de cooperação entre os fabricantes de corantes, as empresas de tratamento de efluentes e as próprias empresas têxteis é que se conseguirão encontrar soluções satisfatórias [6].

1.1.2.4.1 Tecnologias de remoção de cor

A variabilidade sazonal dos corantes nos efluentes, não permite que uma solução única garanta taxas de remoção de cor adequadas. Como existem muitos corantes e processos de tingimento diferentes é difícil que um único método responda satisfatoriamente às exigências de todas as situações.

Uma vez que não existe uma técnica de remoção de cor óptima em termos de custo, tecnologia e considerações ambientais e práticas, a melhor solução pode ser obtida mais facilmente através de uma combinação de tecnologias com sistemas mais selectivos e de custo mais elevado para afinamento final. Este será o modo mais apropriado de projectar sistemas individuais para o tratamento de grande variedade de efluentes corados mistos, possibilitando a recuperação e reutilização da água, que pode atingir os 70% de reciclagem [6].

O tratamento convencional mais frequentemente utilizado consiste na remoção de sólidos em suspensão de maiores dimensões, óleos e gorduras (tratamento primário), seguido de uma etapa de tratamento biológico (tratamento secundário) com vista à remoção de matéria orgânica dissolvida ou coloidal, onde é comum utilizarem-se sistemas de lamas activadas, leitos percoladores, digestores ou lagunagem. Dependendo do destino a dar ao efluente tratado, este processo pode ser completado por uma fase de tratamento terciário ou de afinação que tem por objectivo a descoloração completa do efluente e a remoção de detergentes e da salinidade. Esta fase do tratamento pode viabilizar ou não a reutilização da água tratada [5].

As tecnologias que já estão a ser aplicadas a nível industrial para descolorar o efluente são [5]:

- Oxidação com ozono;
- Oxidação com reagente de Fenton;
- Filtração por membranas;
- Adsorção com carvão activado;
- Permuta iónica;
- Coagulação/floculação ou coagulação/flotação (flutuação);
- Métodos electroquímicos;
- Fotocatálise.

As tecnologias de tratamento de efluentes têxteis podem ser agrupadas em duas categorias principais: as que concentram a cor, CQO, etc. num concentrado ou numa lama, que depois tem de ser tratada, e as que destroem a cor e outros componentes do efluente. Em geral, as tecnologias destrutivas, como é o caso dos processos biológicos e de oxidação química, apresentam vantagens relativamente às tecnologias que apenas transferem o poluente da fase líquida para uma fase sólida ou para uma corrente concentrada. Como normalmente os tratamentos biológicos apresentam eficiências de remoção de cor insuficientes para a descoloração completa é necessário recorrer a outras tecnologias [6].

1.1.2.4.1.1 Tecnologias de concentração

A **coagulação/floculação ou coagulação/flotação (flutuação)** é um método muito utilizado em tratamento de águas que consiste no uso de produtos químicos que provocam a desestabilização de partículas coloidais ou a formação de um precipitado, que durante a sua formação ou enquanto se deposita arrasta outras espécies indesejáveis. Em termos gerais, a técnica requer controlo de pH e a adição de espécies orgânicas ou inorgânicas que originam a formação de flocos, que são depois removidos por flutuação, sedimentação ou outras técnicas de natureza física, sendo a lama obtida tratada posteriormente para reduzir o seu conteúdo de água. Nem todos os corantes são eficazmente removidos utilizando os coagulantes convencionais. No sentido de melhorar a remoção de cor dos

efluentes contendo os corantes mais comuns têm-se utilizado combinações de vários reagentes inorgânicos. Apesar das melhorias obtidas, a adição contínua de produtos químicos e a consequente geração de grande volume de lamas, aumentam substancialmente os custos de tratamento [6].

As técnicas de **separação por membranas** são processos de separação física. A membrana constitui uma barreira selectiva que segundo a sua porosidade separa os constituintes de um fluído em função do seu tamanho, sobre o efeito de um gradiente de pressão [5]. São processos em que a força directriz é a diferença de pressões. O efluente é pressionado de modo a atravessar a membrana, originando um permeado purificado e um concentrado [6]. Nas últimas décadas têm-se usado membranas selectivas para microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa no sentido de recuperar água e químicos a partir de efluentes provenientes de processos têxteis. A osmose inversa é utilizada no tratamento final de água destinada à reutilização em processos e/ou equipamentos que exigem água de elevada qualidade. A ultrafiltração é aplicada na recuperação de encolante, índigo e de água usada para lavar lã. A microfiltração é aplicada na recuperação de índigo. Em geral o investimento envolvido é elevado [5].

A vasta gama de adsorventes descritos na literatura aplicados à descoloração de efluentes têxteis por **adsorção** engloba carvões activados, materiais inorgânicos com uma elevada área superficial, resinas de permuta iónica, adsorventes semelhantes ou derivados da celulose, tais como quitina e celulose sintética e bioadsorventes derivados de outras fibras. O carvão activado é bastante eficiente na remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos e, por isso, é o adsorvente mais comum e o mais vastamente aplicado mas, uma vez saturado, requer regeneração ou eliminação. No entanto, pode ser vantajosa a sua utilização no tratamento final de afinação fazendo parte de um sistema integrado de tratamento de águas residuais. A sílica é bastante eficiente no tratamento de efluentes contendo corantes básicos, carregados positivamente, mas é virtualmente inactiva para efluentes contendo corantes carregados negativamente. Como a maioria dos corantes são aniónicos ou catiónicos,

teoricamente, podem ser removidos por resinas de permuta iónica. No entanto, a elevada carga de substâncias inorgânicas presentes no efluente impedem o uso das resinas convencionais [6].

1.1.2.4.1.2 Tecnologias destrutivas

Na **degradação biológica aeróbia** o processo mais frequentemente utilizado para os efluentes têxteis é o processo de lamas activadas convencional, onde as células convertem a matéria orgânica biodegradável em biomassa, CO_2 , H_2O e outros produtos de oxidação, obtendo-se uma lama biológica, geralmente tratada por digestão anaeróbia. Este processo é eficiente na remoção de sólidos suspensos totais (SST) e na diminuição da carência bioquímica de oxigénio (CBO) mas por vezes ineficiente na remoção de cor da água residual, uma vez que a maioria dos corantes não são biodegradáveis. Outra desvantagem é a produção de uma quantidade de lama considerável, contendo corantes ou outras espécies adsorvidas.

A **degradação anaeróbia** converte os poluentes orgânicos, através de uma série de reacções metabólicas, em produtos finais que são principalmente gasosos (maioritariamente metano e dióxido de carbono). O metano produzido pode ser usado para gerar energia. A conversão dos poluentes orgânicos depende da presença de várias espécies de bactérias interdependentes. Este processo apresenta elevados custos de instalação mas baixo custo energético, quando comparado com os sistemas aeróbios, e uma produção de lamas relativamente baixa. Apesar de se conseguir a descoloração de alguns efluentes, contendo corantes azo e reactivos, deve-se ter cuidado na utilização desta tecnologia no tratamento de efluentes de tinturarias têxteis devido à probabilidade de ocorrência de odores provenientes da formação de compostos de enxofre reduzidos, como o sulfureto de hidrogénio, especialmente quando o sulfato de sódio é utilizado como aditivo nos banhos de tingimento [6].

Através da **oxidação química** pode obter-se uma oxidação parcial da carga orgânica por destruição das ligações conjugadas dos cromóforos, destruindo desta forma a cor, e oxidação ou mineralização da carga orgânica obtendo-se dióxido de carbono, água e iões inorgânicos. O problema associado à oxidação parcial prende-se com a possível geração de espécies ainda mais tóxicas do que os poluentes originais e a oxidação total é extremamente cara [6].

As técnicas de oxidação clássicas, usando cloro, hipoclorito, dióxido de cloro ou peróxido de hidrogénio, são processos simples com custos de investimento e operação baixos; no entanto, são obtidos melhores resultados quando se utilizam processos de oxidação avançada.

Os processos de oxidação avançada são usados para oxidar a matéria orgânica difícil de degradar biologicamente. Muitas vezes não é necessário oxidar completamente os compostos, bastando oxidá-los parcialmente de modo a torná-los susceptíveis de serem tratados biologicamente ou o suficiente para garantir a redução da toxicidade dos compostos inicialmente presentes. A oxidação avançada abrange a formação e utilização do radical hidroxilo, um poderoso oxidante ($E = 2,80 \text{ V}$) capaz de destruir compostos que não podem ser oxidados por oxidantes convencionais como o oxigénio, o ozono ou o cloro. O radical hidroxilo reage com os compostos dissolvidos, iniciando uma série de reacções de oxidação, até que os compostos sejam completamente mineralizados. No entanto, este radical não é selectivo sendo capaz de oxidar quase todos os materiais sem restrição de grupos específicos, comparativamente com outros oxidantes [7]. Os métodos alternativos de oxidação avançada que podem ser utilizados na descoloração de efluentes são: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , TiO_2/UV e reagente de Fenton.

A tecnologia a escolher no processo de tratamento de efluentes dependerá do investimento, dos custos de operação e da eficiência do processo. Pode ser necessário adoptar a combinação de várias tecnologias para tratar os efluentes têxteis de forma a permitir a recuperação ou reutilização da água.

Na Tabela 1.5 apresenta-se o sumário das técnicas actualmente utilizadas em tratamentos de efluentes industriais.

Tabela 1.5 – Sumário de técnicas de remoção de cor utilizadas em efluentes industriais (Adaptado das Ref. [6, 8]).

Técnicas	Rendimento	Comentários
Coagulação/floculação	Rendimento diminui a 400nm	Deve ser considerada como primeira etapa
Oxidação		
Dióxido de cloro	Baixo rendimento	
Peróxido catalisado	Bom rendimento	Deve ser considerado para tratamento de águas residuais concentradas
Ozono	Bom rendimento	Tratamento apenas depois de coagulação/biológico
Reagente Fenton	Descoloração efectiva de corantes solúveis e insolúveis	Gera lamas
Fotoquímica		Não produz lamas
Adsorção		
Inorgânico	Bom rendimento	Depois de tratamento para reciclagem
Bio		Oportunidades de reciclagem requerem verificação
Electrólise	Bom rendimento	
Biológico	Não é fiável	Pode requerer tratamento terciário para ser fiável
Permuta iónica	Não é eficaz para todos os corantes	Regeneração: não há perda de adsorvente
Membranas	Remove todos os tipos de corantes	Deve ser considerado para tratamento final para permitir possibilidade de reciclagem. Produz lama concentrada

1.2 Ozono

1.2.1 Caracterização e campos de aplicação

O ozono começou a ser utilizado no início do século XX para desinfectar água para consumo humano. Embora historicamente tenha sido usado principalmente na desinfecção de água para consumo, os avanços recentes nas soluções tecnológicas para a geração de ozono tornaram o uso do ozono economicamente mais competitivo na desinfecção de águas residuais [7]. A oxidação com ozono tem vindo a ser sugerida na literatura como uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes e como uma alternativa aos processos de tratamento químicos convencionais.

Em condições normais, o ozono é um gás azul luminoso com um odor forte. É um poderoso oxidante termodinamicamente instável, e a sua alta reactividade torna-o útil em aplicações oxidantes e como desinfectante [9]. O ozono (O_3) é constituído por três átomos de oxigénio por molécula. É um dos agentes oxidantes mais fortes ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$); por isso, reage rapidamente com um elevado número de compostos orgânicos e é capaz de destruir bactérias e vírus [10]. Como o ozono é quimicamente instável, decompõe-se muito rapidamente em oxigénio, pelo que tem de ser gerado *in-situ*. Actualmente, o método mais eficiente para gerar ozono é por descarga eléctrica. O ozono pode ser gerado por introdução de uma corrente de ar ou de oxigénio puro [7]. A maior vantagem do ozono ser gerado *in-situ* e ser usado imediatamente é que evita os problemas de armazenamento e manuseamento normalmente associados aos oxidantes convencionais. Por outro lado, apresenta como desvantagem elevados custos de investimento e de operação, relacionados com o equipamento de geração de ozono [10].

O ozono é usado como pré-oxidante de águas para consumo humano, no controlo de cor, odor e sabor e remove alguns materiais tóxicos presentes na água por oxidação. Para além da desinfecção, o ozono também pode ser usado no tratamento de águas residuais para efectuar o controlo de odores e em

tratamentos avançados de águas residuais na remoção de materiais orgânicos refractários solúveis, em substituição da adsorção em carvão activado [7].

O ozono é conhecido por ser um poderoso oxidante, mas ele reage lentamente com alguns compostos orgânicos. Na maioria dos casos, não causa a completa oxidação dos compostos orgânicos, o que resulta na formação de material orgânico biodegradável [11].

O ozono residual pode ser extremamente tóxico para a vida aquática. No entanto, como o ozono se decompõe rapidamente em oxigénio, o ozono residual que permanece na água após tratamento não apresenta sérios riscos para o meio ambiente, uma vez que é geralmente destruído antes de atingir o meio hídrico. Durante o processo de ozonização podem ser produzidos alguns compostos tóxicos mutagénicos e ou cancerígenos. Estes compostos são normalmente instáveis e, por isso, apenas estão presentes na água ozonizada durante alguns minutos. Além disso, a formação destes compostos tóxicos intermediários durante a ozonização depende da dose de ozono aplicada, do tempo de contacto e dos compostos iniciais [7]. Existem também investigadores [12] que estudaram os subprodutos formados durante o processo de ozonização e concluíram que estes são menos tóxicos do que os que lhes deram origem.

Apesar das muitas vantagens do uso de ozono, existem algumas desvantagens, que limitam a sua aplicação no tratamento de águas. Uma das principais é a relativa baixa solubilidade e estabilidade na água [11]. No processo de ozonização é essencial uma utilização efectiva do ozono (> 90%) por causa do elevado custo de produção [13]. Por esta razão, devem ser investigados novos métodos baseados nas reacções moleculares do ozono que permitam melhorar a dissolução e a estabilidade do ozono na água [11].

O processo de ozonização em fase líquida é realizado frequentemente por injeção no líquido de ozono gasoso através de um difusor, em que a característica fundamental deste processo é classificada como absorção. Normalmente os estudos de absorção de ozono em sistemas aquosos são realizados em tanques agitados ou em colunas. Estes estudos [13-16] têm como objectivo a determinação dos coeficientes de transferência de massa do ozono, avaliar a decomposição do ozono e a sua solubilidade. A determinação da

solubilidade do ozono em sistemas aquosos está frequentemente acompanhada pelo estudo simultâneo da decomposição do ozono em fase líquida. Tipicamente, o procedimento experimental envolve o borbulhamento de ozono gasoso, através de um elemento poroso, na amostra líquida mantida em condições isotérmicas e a pressão parcial de ozono constante, em reactor semi-fechado [16].

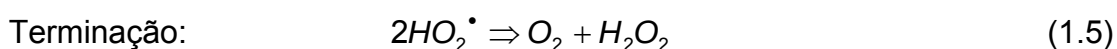
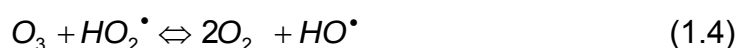
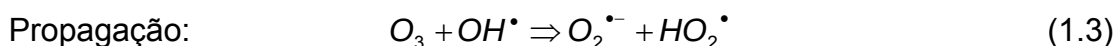
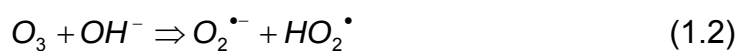
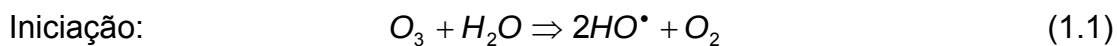
Os sistemas de contacto de ozono não são 100% eficientes na transferência do ozono da corrente gasosa. Por esta razão a corrente de saída do reactor contém algum ozono residual, que deve ser destruído, uma vez que o ozono é um gás tóxico. O ozono pode ser destruído por redução química – o bissulfito decompõe o ozono; destruição térmica – o ozono é destruído termicamente a temperaturas superiores a 300°C; e destruição catalítica – o carvão activado, metais de transição e seus óxidos catalisam a decomposição do ozono em oxigénio [17].

1.2.2 Química do ozono

A química do ozono em solução aquosa é complexa [11]. O elevado poder oxidante do ozono permite que reaja com a maioria dos elementos da tabela periódica, excepto com metais nobres, flúor e gases inertes. Reage com praticamente todos os compostos orgânicos e grupos funcionais organometálicos, incluindo ligações C – H, C – O, C – N e C – S [9]. A química do ozono é baseada no ataque das ligações duplas do carbono [17]. Em solução aquosa reage com vários compostos orgânicos e inorgânicos, por reacção directa do ozono molecular ou através de reacção radicalar envolvendo os radicais hidroxilo, originados pela decomposição do ozono na água [18]. O ozono e os radicais hidroxilo gerados em solução aquosa têm a capacidade de romper os anéis aromáticos. A degradação da matéria orgânica ocorre segundo três mecanismos: abstracção de um átomo de hidrogénio, adição ou substituição de OH, transferência de electrões [9]. Tipicamente a ozonização raramente conduz à completa mineralização em dióxido de carbono e água mas conduz à oxidação parcial da matéria orgânica originando ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas. A constante de decomposição do ozono é afectada pelo pH, temperatura e concentração de ozono [19]. Têm-se realizado vários estudos [20-22] com o

objectivo de clarificar o mecanismo da decomposição do ozono em fase aquosa e de determinar a transferência de massa em várias condições operatórias [14, 15].

Sotelo et al [22] propuseram o seguinte mecanismo radicalar para a decomposição do ozono:



A decomposição do ozono processa-se numa cadeia de reacções que inclui os passos de iniciação, propagação e terminação. Sotelo et al [22] concluíram que, independentemente da temperatura, para valores de $pH < 7$, prevalece a decomposição directa do ozono em radicais $HO^\bullet$. Para valores de pH mais elevados, aumenta a importância do passo de iniciação que envolve o ataque dos iões HO^- , conduzindo à formação dos radicais secundários, $O_2^{\bullet-}$ e $HO_2^\bullet$, e posteriormente à formação de radicais $HO^\bullet$.

Existe uma grande variedade de compostos que têm capacidade para iniciar (peróxido de hidrogénio, substâncias húmicas, metais reduzidos), para propagar (álcoois primários e secundários, substâncias húmicas, próprio ozono) ou para inibir (álcoois terciários, carbonatos) a cadeia reaccional [18]. Os compostos com capacidade de propagar (tais como formato e formaldeído) são responsáveis pela regeneração do ião $O_2^{\bullet-}$ e $HO_2^\bullet$, que são altamente selectivos, a partir dos radicais hidroxilo, que não são selectivos, e os inibidores (acetato e outros tipos de solutos, tais como bissulfito) tem a capacidade de consumir os radicais hidroxilo sem regenerar o anião superóxido [11, 23].

Segundo Eckenfelder [24] o mecanismo de reacção do ozono depende unicamente da taxa de transferência de massa na solução aquosa e existem três regiões de reactividade:

Região 1 – pH alto e/ou baixa dose de ozono. Implica que a maior parte do mecanismo de reacção com os solutos envolvem radicais hidroxilos, exibindo baixa selectividade.

Região 2 – velocidade de decomposição e transferência de massa praticamente iguais. As reacções por via directa e reacções com radicais hidroxilos são importantes.

Região 3 – baixo pH e/ou dose de ozono extremamente alta. Implica que a reacção dominante é a oxidação dos solutos por ozonização directa. O ozono apresenta um alto grau de selectividade.

Têm-se realizado vários estudos com o objectivo de determinar a cinética de reacção entre o ozono e vários compostos orgânicos presentes em águas residuais [25-28] assim como entre o ozono e vários corantes presentes em soluções coradas [19, 29].

Chu e Ma [19] estudaram o processo de ozonização de corantes com o objectivo de estimar quantitativamente a ozonização directa e a oxidação indirecta por radicais livres. Concluíram que a ozonização de corantes é predominantemente uma reacção de pseudo primeira ordem. O pH da solução determina a alteração da composição química do ozono; por exemplo formam-se radicais livres hidroxilo a partir da decomposição do ozono a pH alto, enquanto que o ozono molecular permanece como principal oxidante a pH baixo. A oxidação directa é mais selectiva e predomina em condições ácidas, enquanto que a oxidação por radicais é menos selectiva e predomina em condições alcalinas. Como o potencial de oxidação dos radicais hidroxilo é muito mais elevado do que o do ozono molecular, a oxidação directa é mais lenta do que a oxidação por radicais.

1.2.3 Descoloração de efluentes por ozonização

Os efluentes têxteis são fortemente corados e criam um problema ambiental e estético. Os efluentes da indústria têxtil contêm concentrações elevadas de compostos orgânicos e inorgânicos e caracterizam-se por CQO residual e cor forte. A remoção de cor dos efluentes têxteis é difícil devido à resistência dos

corantes à degradação biológica. A ozonização é uma das alternativas atractivas para resolver o problema da cor destes efluentes. O ozono é muito eficaz na descoloração de efluentes têxteis, porque este ataca as ligações duplas conjugadas e estas estão normalmente associadas à cor [29].

A remoção de cor por ozonização é um processo prometedora por causa das seguintes razões [19]:

- Não origina lamas químicas no efluente tratado;
- Tem o potencial de realizar num único passo a remoção de cor e de matéria orgânica;
- Requer pouco espaço e é facilmente instalado no sítio;
- É menos perigoso porque não é necessário armazenar produtos químicos no local;
- Há grande facilidade de operação;
- O ozono residual é facilmente decomposto em oxigénio e água.

Têm-se realizado vários estudos com o objectivo de comprovar a eficácia do ozono na descoloração de efluentes. Muthukumar et al [30] estudaram a descoloração, toxicidade e possibilidade de reciclagem de efluentes com corantes ácidos usando ozono e concluíram que a completa remoção de cor e reutilização era viável e que ocorria redução da CQO mesmo dos efluentes reciclados. Concluíram também que a toxicidade dos efluentes tratados por ozono aumentava com tempo de tratamento.

Ledakowicz et al [31] investigaram a biodegradação, descoloração e destoxificação de efluentes têxteis utilizando processos de oxidação avançada e concluíram que o pré-tratamento com estes processos aumentava a biodegradabilidade dos efluentes e além disso eram métodos eficazes para a destoxificação dos efluentes.

Azbar et al [32] compararam vários processos de oxidação avançada e métodos de tratamento químico na remoção de cor e CQO de efluentes têxteis de fibras de poliéster e acetato verificando que os processos de oxidação avançada têm um desempenho superior aos convencionais.

Domínguez et al [33] estudaram a degradação de um corante azo através de 21 métodos de oxidação com o objectivo de comparar a eficiência dos diferentes métodos de oxidação avançada e avaliar o aumento obtido relativamente aos processos de oxidação simples. Verificaram que em geral se obtêm melhores resultados com os processos que usam ozono. O sistema ozono-foto-fenton conduz ao máximo de remoção de TOC e CQO; no entanto, tendo em conta a remoção de cor o processo O_3/TiO_2 foi considerado o sistema mais interessante.

Baban et al [34] estudaram a ozonização de águas residuais resultantes de uma indústria têxtil de acabamentos de lã, antes e depois de tratamento biológico. Verificaram que a ozonização da água residual tratada biologicamente originava a descoloração quase completa do efluente e que a toxicidade total do efluente era reduzida significativamente. No entanto, verificaram que a ozonização apenas tinha um pequeno efeito na remoção de CQO.

Segundo Zhao et al [35], a taxa de remoção de cor de uma solução com um corante azo, aumenta com o aumento de pH e caudal de oxigénio e o pH da solução diminui ao longo da reacção, devido à formação de ácidos orgânicos e diminui com o aumento da concentração de corante. A descoloração é atribuída principalmente ao ataque directo do ozono, enquanto que o ataque dos radicais é secundário. Um aumento de pH implica um aumento da concentração de radicais hidroxilo devido à decomposição do ozono e, consequentemente, o ataque indirecto do corante também aumenta. Este facto leva à diminuição da concentração de equilíbrio do ozono que pode diminuir o ataque directo do ozono ao corante. A mineralização obtida é muita baixa apesar de se obter a descoloração da solução. Num outro estudo, Hsu et al [36] chegaram às mesmas conclusões para a ozonização de corantes mordante, ácidos e reactivos.

Em geral, o ozono produz efluentes sem cor mas com baixa remoção de CQO; por esta razão devem ser realizados estudos que permitam promover uma elevada eficiência no processo de mineralização.

1.3 Ozonização catalítica

O processo de ozonização sozinho tem mostrado originar uma mineralização muito limitada dos compostos orgânicos, no que diz respeito à remoção de micropoluentes no tratamento de água para consumo ou remoção da matéria orgânica refractária em efluentes industriais. Consequentemente, para promover uma melhoria da eficiência da ozonização, nas várias aplicações, vários processos de oxidação avançada, tais como O_3/H_2O_2 , UV/ O_3 , reagente de Fenton e UV/reagente de Fenton, oxidação fotocatalítica com TiO_2 , ozonização catalítica, têm vindo a ser investigadas como potenciais métodos para a degradação de compostos orgânicos. Destes a ozonização catalítica é o processo mais promissor na despoluição de efluentes industriais [18].

A ozonização catalítica pode ser classificada em homogénea ou heterogénea. A ozonização homogénea baseia-se na activação do ozono por catiões metálicos presentes em solução e a heterogénea na presença de óxidos de metais ou metais em suportes sólidos [18]. A ozonização homogénea e/ou heterogénea é um processo de oxidação avançada porque na maioria dos casos são geradas espécies radicalares com elevado poder oxidante, os radicais hidroxilo [21].

Estudaram-se vários catalisadores para o processo de ozonização catalítica, tais como: Co(II), Mn-GAC, TiO_2 , MnO_2 , Al_2O_3 , $H_2O_2/UV/O_3$, $TiO_2/UV/O_3$, Fe(II)/UV/ O_3 [37-43].

A ozonização catalítica é vista como eficaz na remoção de vários compostos orgânicos da água para consumo e águas residuais. No entanto, estas constatações verificaram-se principalmente em processos de investigação laboratoriais [11]. Além disso, deve-se ter em conta que o ozono é uma substância tóxica e por isso deve ser incorporado um sistema para promover a destruição da porção de ozono não utilizada. Este sistema deve ser colocado no final, sendo as alternativas mais interessantes a decomposição catalítica através de um leito catalítico ou a reacção com carvão activado [9].

1.3.1 Ozonização catalítica homogénea

Os catalisadores propostos para o processo de ozonização catalítica homogénea são metais de transição tais como: Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III) e Zn(II). A natureza do metal de transição utilizado determina não só a ordem da reacção mas também a selectividade e o consumo de ozono [11].

Rivas et al [21] estudaram o processo de ozonização na presença de Co(II). Estes autores estudaram a decomposição do ozono para diferentes condições de operação, nomeadamente dose de Co(II), concentração inicial de ozono, pH e temperatura. Concluíram que a presença de sais de cobalto dissolvidos catalisavam a decomposição do ozono, apresentando cinética de primeira ordem em relação ao ião metálico, assim como em relação ao ozono; que o pH exerce uma influência positiva na decomposição na gama de 1,6 a 7,1; e que a temperatura também afecta positivamente a decomposição, não sendo no entanto a sua influência muito grande.

Piera et al [42] investigaram a degradação do ácido 2,4 – diclorofenoxiacético através de dois processos diferentes de oxidação avançada baseados na combinação de dióxido de titânio (TiO_2), luz ultravioleta (UV) e ozonização ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$) e por ozonização catalisada por ferro (Fe(II)) e radiação ultravioleta (UV) (Fe(II)/UV/ O_3), com o objectivo de comparar a função e a eficiência dos dois catalisadores, TiO_2 e Fe(II), na activação do ozono. Verificaram que a presença dos catalisadores aumentava a eficiência de remoção de TOC, quando comparados com a ozonização e radiação UV usadas sozinhas, e que os melhores resultados eram obtidos na combinação Fe(II)/UV/ O_3 .

Ma e Graham [44] investigaram a oxidação da atrazina em várias condições: ozonização, ozonização catalisada por Mn(II) ou Mn(IV) na ausência ou na presença de substâncias húmicas. A presença de substâncias húmicas influencia a ozonização catalisada e acelera a degradação da atrazina, obtendo-se eficiências de oxidação maiores do que na ozonização sozinha. A ozonização catalisada por Mn é melhorada na presença de pequenas quantidades de substâncias húmicas (1mg/L COD – carbono orgânico dissolvido). No entanto, um aumento adicional da concentração de substâncias húmicas tem um efeito

negativo na oxidação catalítica. Para baixas concentrações de substâncias húmicas, ambas as espécies de Mn e as substâncias húmicas podem promover a formação de radicais hidroxilo durante a ozonização, os quais aumentam a destruição da atrazina. No entanto, altas concentrações de substâncias húmicas podem destruir os radicais hidroxilo, altamente reactivos, diminuindo assim a eficiência de oxidação da atrazina.

1.3.2 Ozonização catalítica heterogénea

A ozonização catalítica heterogénea é um desenvolvimento recente de processos de oxidação avançada, através do qual as propriedades oxidativas do ozono podem ser melhoradas pela adição de catalisadores sólidos. A ozonização catalítica heterogénea é, potencialmente, um processo de oxidação avançada de baixo custo que pode ser aplicada de forma relativamente fácil no tratamento de água [41].

Os principais catalisadores propostos para o processo de ozonização catalítica heterogénea são metais nobres, Pd ou Pt, óxidos de metais de transição, TiO_2 , MnO_2 , Al_2O_3 , e também metais ou óxidos de metais suportados, Cu/TiO_2 , $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, Ru/CeO_2 , V/O/TiO_2 , V/O/sílica gel , $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, zeólitos, carvão activado ou a combinação de vários [11, 40]. A actividade catalítica dos catalisadores mencionados é baseada principalmente na decomposição catalítica do ozono e na melhoria da geração dos radicais hidroxilo. No entanto, os resultados obtidos nos diferentes estudos realizados sugerem diferentes mecanismos de ozonização. A eficiência do processo de ozonização catalítica depende em grande extensão do catalisador e das suas propriedades superficiais, assim como do pH da solução, que influencia as propriedades das superfícies e das reacções de decomposição do ozono em solução [11].

Lin et al [20] propuseram o seguinte mecanismo para a decomposição catalítica do ozono em fase aquosa, em função do oxigénio ficar adsorvido no catalisador ou não, em que $\text{O}_{3(\text{ads})}$ e $\text{O}_{(\text{ads})}$ são espécies adsorvidas na superfície do catalisador:

1. O₂ não é adsorvido no catalisador



2. O₂ é adsorvido no catalisador



Beltrán et al [38, 39] estudaram a decomposição do ácido oxálico (composto refractário típico da oxidação química convencional) em água utilizando o TiO₂ [38] e o TiO₂/Al₂O₃ [39] como catalisadores do processo de ozonização. Verificaram que o uso de TiO₂ em pó como catalisador melhora significativamente a velocidade de remoção do ácido oxálico quando comparada com a ozonização não catalítica, principalmente a pH ácido, e conduz à mineralização da matéria orgânica [38]. A utilização do TiO₂/Al₂O₃ como catalisador permite obter uma mineralização completa do carbono e não se processa devido à oxidação por radicais hidroxilo. Propuseram que o ácido oxálico adsorvido reage directamente com o ozono em solução e que adsorção do ácido oxálico é o passo limitante [39]. Ma et al [41] prepararam um novo catalisador, para o processo de ozonização, por adsorção de manganês em carvão activado granular (GAC) com a expectativa de obter uma actividade catalítica elevada devido à combinação da alta capacidade catalítica do manganês com a capacidade de adsorção do GAC para remover compostos orgânicos na água. Utilizaram nitrobenzeno como modelo de micropoluentes orgânicos refractários. Concluíram que a eficiência de remoção no

processo de ozonização catalisada por Mn/GAC pode alcançar 34,2 – 49,9%, um valor entre 1,5 – 2,0 vezes maior do que no processo de ozonização catalisada por GAC e 2 – 3 vezes maior do que o obtido por ozonização não catalítica.

Heisig et al [40] avaliaram a decomposição do ozono usando vários carvões impregnados com catalisadores de óxidos metálicos em revestimentos de substratos, dando ênfase às combinações binárias de óxidos formados a partir de MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 e NiO , que são os óxidos de metais de transição mais activos para esta reacção. Verificaram que o sistema $\text{MnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ tem a maior actividade na decomposição do ozono. Constataram ainda que as combinações dos óxidos de metais de transição activam a reacção de decomposição e que os vários aditivos orgânicos e inorgânicos são eficazes na melhoria da estabilidade e actividade do carvão. Os mesmos autores sugerem que os suportes de carvão contribuem para a decomposição do ozono através de um processo de oxidação lenta com a produção de CO e CO_2 .

A utilização do carvão activado como catalisador da ozonização será abordada mais detalhadamente na secção 1.5.

1.4 Carvão Activado

1.4.1 Caracterização e campos de aplicação

Dos diversos tipos de adsorventes estudados, o carvão activado é o mais comum e o mais vastamente aplicado. A adsorção em carvão activado pode ser usada para remover uma grande variedade de contaminantes de correntes líquidas ou gasosas. É mais frequentemente usado para compostos orgânicos, no entanto, algumas espécies inorgânicas são também eficientemente adsorvidas [10]. Devido ao seu carácter hidrofóbico, o carvão activado é particularmente utilizado na adsorção de substâncias orgânicas não polares [45], quer em fase gasosa quer em fase líquida. Como o carvão activado apresenta uma elevada capacidade de adsorção é utilizado em diversas aplicações, tais como: tratamento de afinação de águas para abastecimento ou águas residuais industriais para

re-introdução no processo de fabrico ou que contenham compostos tóxicos nocivos para o meio receptor; tratamento de águas residuais domésticas; tratamento de emissões gasosas; remoção de odores nas estações de tratamento de águas residuais; remoção de ozono residual; remoção de Compostos Orgânicos Voláteis (COV); descloração de águas ou efluentes e remoção de solventes de processos industriais [7]. Estas aplicações do carvão activado são do interesse da maioria dos sectores económicos, nomeadamente: indústrias alimentar, farmacêutica, química, petrolífera, metalúrgica, nuclear e automóvel, e no tratamento de águas, ar e gases [46].

O carvão activado é um material que pode ser preparado por activação química ou física a partir de um elevado número de matérias-primas que contêm carbono, incluindo carvão, turfa, casca de madeira, carvão betuminoso, lenhite e resíduos de petróleo, casca de frutos secos [7, 10, 24]. O carvão activado não contém apenas carbono, mas também pequenas quantidades de oxigénio, azoto, enxofre e hidrogénio que formam vários grupos funcionais, tais como carbonilos, ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, quinonas e éteres. A composição elementar (w/w) típica do carvão activado é de 88% C, 0,5% H, 0,5% N, 1% S e 6-7% O [46]. Os grupos superficiais são, por vezes, provenientes do material original ou podem formar-se durante ou depois do processo de activação por acção do ar ou vapor de água. Estes grupos têm geralmente carácter ácido, raramente básico, e conferem ao carvão activado o carácter de sólido ácido ou base. As propriedades químicas superficiais têm um papel significativo na adsorção e na catálise [45].

A produção de carvão activado envolve dois passos principais: a carbonização do material precursor na ausência de oxigénio e na activação do produto carbonizado [46]. A activação pode ser denominada de física ou química. A activação física consiste num passo de carbonização, a temperaturas entre 800 – 1000 °C, seguido de uma activação por meio de ar, dióxido de carbono ou vapor da água. Na activação química o material precursor é impregnado com um agente activante, H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH , $NaOH$, K_2CO_3 , etc, sendo posteriormente aquecido a temperaturas entre 400 – 1000 °C, em atmosfera inerte [45, 47]. Assim, todos os materiais carbonados podem ser convertidos em carvão activado; no entanto, as propriedades do produto final serão diferentes, dependendo da

natureza do material precursor utilizado, da natureza do agente activante e das condições do processo de activação [46]. É por esta razão compreensível que uma extensa actividade de investigação tenha vindo a ser realizada para otimizar os métodos de activação necessários para desenvolver a distribuição certa de tamanhos de poros e o seu controlo por métodos de adsorção [48-51]. Idealmente, o carvão deve ter um elevado número de poros que sejam um pouco mais largos do que o tamanho das moléculas a adsorver [52].

Os carvões activados são produtos complexos difíceis de classificar com base na sua composição, características superficiais e propriedades. Portanto, são classificados, com base no tamanho e na forma das partículas, em carvão activado em pó, granular, esférico ou pellet.

O carvão activado é caracterizado pela sua elevada capacidade de adsorção, que ocorre principalmente nos microporos. As propriedades de adsorção do carvão activado são atribuídas essencialmente à sua elevada área superficial específica, efeito de adsorção universal e tamanho de poro favorável, que torna a superfície interna acessível, aumentando a velocidade de adsorção. Adicionalmente, também é utilizado como catalisador e suporte catalítico.

A maioria dos carvões activados comerciais tem uma área superficial específica entre 500 – 1500 m²/g. Esta área superficial é constituída predominantemente por microporos. A partícula de carvão activado é composta por uma complexa rede de poros (ver Figura 1.4), classificados como microporos ($L < 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 < L < 50 \text{ nm}$) e macroporos ($L > 50 \text{ nm}$) [46].

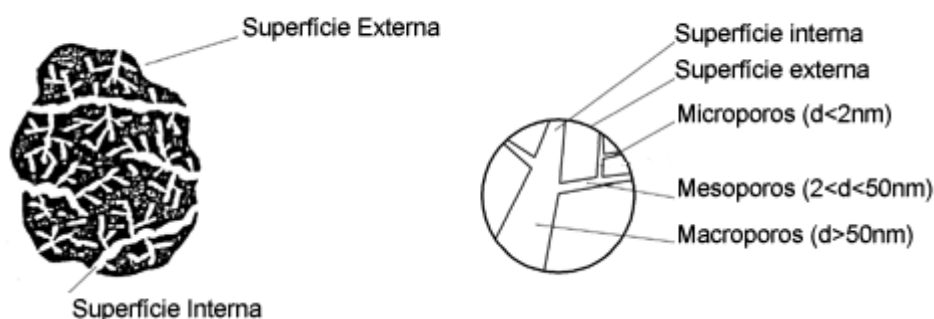


Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura do carvão activado.

(Adaptado da Ref. [45])

A maioria da área superficial encontra-se nos microporos. Um carvão típico contém $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ nos microporos, 10 a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ nos mesoporos e $2 \text{ m}^2/\text{g}$ nos macroporos [52]. Os macroporos não contribuem muito para a área superficial mas constituem as vias de acesso para a passagem dos adsorbatos para o interior da superfície meso e microporosa onde ocorre a maioria da adsorção. A distribuição do tamanho de poros no carvão depende do tipo de material precursor e do método de produção do carvão [46].

Ainda que a capacidade de adsorção dependa principalmente das suas características texturais, isto é, da estrutura porosa e volume dos poros, a natureza da superfície pode condicionar em muitos casos o comportamento de adsorção em solução, em fase gasosa e também na actividade catalítica e do suporte catalítico. Isto significa que a capacidade de adsorção do carvão activado não pode ser apenas explicada com base nas características texturais (área superficial e distribuição do tamanho de poros) mas tendo em conta também a natureza da química superficial [53]. Por esta razão, a selecção do carvão activado é um factor importante do processo de adsorção, sendo para isso necessário avaliar a capacidade de adsorção do carvão activado para a aplicação a que se destina, tendo em conta as características texturais e a química superficial.

As estruturas superficiais carbono-oxigénio são de longe as mais importantes na influência das características superficiais e comportamento superficial do carvão. Os carvões ácidos adsorvem uma quantidade apreciável de bases mas muito pequena de ácidos. Os carvões básicos têm um comportamento antagónico [46]. Outra das vantagens do carvão activado é a possibilidade de modificar as suas propriedades físicas e químicas com o objectivo de otimizar o seu desempenho para aplicações específicas [54]. Os grupos superficiais oxigenados são os grupos químicos mais importantes da superfície do carvão activado e aparecem como grupos ácidos, básicos ou neutros. A natureza dos grupos superficiais funcionais pode ser modificada através de tratamentos físicos, químicos e electroquímicos. Os mais habituais são os tratamentos em fase líquida, usando HNO_3 ou H_2O_2 a diferentes temperaturas, concentrações e/ou tempos de contacto; os tratamentos em fase gasosa com O_2 ou N_2O a diferentes

temperaturas, pressões e/ou tempos de contacto; e os tratamentos térmicos a diferentes temperaturas para remover selectivamente alguns grupos funcionais [55]. No entanto, na maioria dos casos, estes tratamentos também produzem modificações nas características texturais do carvão activado original, o que pode ser um inconveniente quando se pretende manter os carvões com microporos estreitos ou porosidade bem definida. Nestes casos, devem ser utilizados métodos de introdução de grupos superficiais que mantenham a textura original [53]. Figueiredo et al [56] modificaram a química superficial de um carvão activado através de diferentes tratamentos químicos e térmicos. Verificaram que a oxidação do carvão em fase gasosa aumenta principalmente a concentração de grupos superficiais hidroxilo e carbonilo, enquanto que a oxidação em fase líquida aumenta sobretudo a concentração de ácidos carboxílicos. Concluíram também que os tratamentos em fase líquida com HNO_3 e H_2O_2 e tratamentos térmicos em atmosfera inerte ou H_2 não alteram significativamente as propriedades texturais do carvão activado, enquanto que a oxidação em fase gasosa aumenta o volume de microporos e a área superficial mesoporosa.

O carvão activado é bastante eficiente na remoção de vários compostos mas, uma vez saturado, requer regeneração ou eliminação. O consumo mundial de carvão activado foi estimado de 450 kt em 1998, do qual o mercado europeu representa 32% do total. A regeneração na Europa foi estimada em 50 – 60 kt/ano e está a aumentar em todas as áreas de aplicação [45]. Os processos de regeneração têm por objectivo remover da estrutura porosa do carvão os materiais previamente adsorvidos. Após atingir a saturação, o carvão granular pode ser regenerado, sendo que cerca de 5% a 10% é destruído neste processo, pelo que deve ser substituído por carvão activado virgem. O carvão activado em pó, apesar de apresentar uma utilização bastante flexível, apresenta algumas dificuldades de regeneração e recuperação. Por esta razão, não se aplicam processos de regeneração a estes carvões. A regeneração pode ser térmica, por vapor de água, extracção por solvente, tratamento ácido ou básico e oxidação química. A regeneração térmica é efectuada submetendo o carvão activado a temperaturas muito elevadas, na ordem de 700°C a 1000°C, onde, dependendo

da natureza do material adsorvido, ocorre a oxidação, decomposição em compostos voláteis e carbonização. No entanto, este processo não é justificado se a fonte de carbono utilizada resultar dos resíduos sólidos. As técnicas de regeneração não térmicas são geralmente aplicadas quando o carvão é usado como um meio de recuperação. A decisão em optar pela regeneração do carvão activado depende da eficiência de reactivação do mesmo, do custo do carvão, do tipo de sistema de regeneração necessário, das perdas de carvão na regeneração e da perda da capacidade de adsorção após a regeneração [7, 10].

1.4.2 Descoloração de efluentes com carvão activado

Estão descritos na literatura vários estudos envolvendo a aplicação de uma vasta gama de adsorventes na descoloração de efluentes [57, 58], mas a adsorção por carvão activado é uma das técnicas mais utilizadas [55, 59, 60]. Segundo dados publicados o carvão activado é muito eficaz na remoção de corantes de diferentes classes mas o desempenho do sistema de adsorção é dependente do tipo de carvão utilizado e das características dos efluentes. Por outro lado, o carvão activado apresenta como desvantagem o facto de ficar saturado facilmente e, uma vez saturado, requer regeneração ou substituição [52, 55, 59, 60].

A adsorção em carvão activado é um processo bem estabelecido para a eliminação de poluentes orgânicos em efluentes líquidos. Um grande número de publicações descreve a adsorção de corantes em carvão activado, mas a maioria destas refere apenas estudos com carvões activados comerciais. O desempenho destes materiais é normalmente interpretado em função das suas propriedades físicas e apenas recentemente começaram a surgir estudos que avaliam a adsorção de corantes com base na química superficial do carvão activado [55, 59-61].

Al-Degs et al [59] estudaram a adsorção em carvão activado de três corantes reactivos usados na indústria têxtil e atribuíram a alta capacidade de adsorção deste material à carga positiva desenvolvida à superfície do carvão durante o processo de adsorção. Num estudo mais recente, Al-Degs et al [52] estudaram o efeito da área superficial, volume de microporos, microporos secundários e

mesoporos de seis carvões activados na adsorção de corantes reactivos em solução aquosa.

Pereira et al [55] estudaram a adsorção de diferentes classes de corantes num carvão activado comercial modificado química e termicamente, sem alterarem significativamente as propriedades texturais originais e concluíram que os carvões activados tratados termicamente apresentavam uma melhor eficiência para a maioria dos corantes testados. A adsorção dos corantes foi favorecida pela maior basicidade da superfície do carvão resultante da remoção de grupos oxigenados superficiais.

Faria et al [60] avaliaram a influência da química superficial de um carvão activado na adsorção de corantes de diferentes classes. Concluíram que a química superficial tem um papel fundamental na adsorção dos corantes e que, de um ponto de vista estritamente químico, os melhores adsorventes são os que têm características básicas, em particular o preparado por tratamento térmico a 700°C com H₂, independentemente da natureza química dos corantes.

1.5 Ozonização catalisada por carvão activado

A combinação do uso de ozono e carvão activado começou a ser recentemente desenvolvida para o tratamento de efluentes tóxicos, constituindo uma opção atractiva para a destruição de compostos orgânicos tóxicos [62]. O elevado poder oxidante do ozono em conjunto com a elevada capacidade de adsorção do carvão activado elimina eficientemente os contaminantes orgânicos com elevada toxicidade [62] e previne a sua actividade mutagénica. No entanto, a combinação do processo de tratamento ozono-carvão activado modifica a composição química dos grupos superficiais do carvão activado. Estas reacções podem determinar a capacidade de adsorção do carvão activado, a sua eficiência de regeneração e a viabilidade económica do processo [63]. A presença do carvão activado durante a ozonização reduz o consumo específico do ozono para metade relativamente à ozonização na ausência do adsorvente e aumenta significativamente a selectividade do ozono [62].

Processos baseados no uso simultâneo de ozono e carvão activado têm demonstrado alta eficiência de remoção de contaminantes com alta toxicidade e baixa biodegradabilidade [64]; por esta razão a interacção do ozono com o carvão tem sido descrita em vários trabalhos [64-71].

Os processos de ozonização e adsorção em carvão activado granular (GAC), apesar de eficazes quando utilizados separadamente, possuem algumas desvantagens inerentes. A ozonização promove a decomposição de grandes moléculas de corantes em moléculas orgânicas mais pequenas. Por este motivo, a cor dos efluentes têxteis é eficientemente removida por este método, mas ocorre apenas uma pequena alteração no valor de CQO do efluente tratado. Em termos de remoção de CQO, a adsorção em GAC é um método muito melhor que a ozonização. Mas, o GAC pode ficar rapidamente saturado durante o processo de adsorção, o que requer a sua regeneração ou a completa substituição. Por esta razão, o processo de adsorção em GAC pode tornar-se na prática muito caro.

A combinação dos processos de adsorção e ozonização num único processo, para além de remediar as desvantagens inerentes aos dois processos, tem vindo a ser sugerida na literatura como um método de regeneração do carvão activado *in situ* [67, 68, 72]. Como o ozono tem um elevado poder de oxidação pode reagir com as espécies adsorvidas na superfície do carvão activado, removendo-as desta forma da superfície. A reacção pode ocorrer directamente ou através de radicais livres originados pela decomposição do ozono na superfície do carvão. No entanto, de acordo com alguns trabalhos recentes [63, 72] o ozono pode modificar as propriedades superficiais do carvão activado tais como: a área superficial específica, volume de poros e grupos químicos funcionais.

Jans e Hoigné [73] demonstraram que suspensões de carvão activado ou negro de carbono no processo de ozonização podem iniciar reacções em cadeia do tipo radicalar que aceleram a transformação do ozono em radicais secundários, tais como radicais hidroxilo. Estes autores concluíram ainda que a conversão do ozono em radicais hidroxilo é semelhante à conseguida pelo H_2O_2 ou radiação UV. Assumiram um efeito catalítico que inicia a transformação do ozono em radicais hidroxilo, o qual é precedido pela adsorção do ozono na superfície do

carvão e verificaram que o ozono praticamente não altera a química superficial do carvão.

Beltrán et al [66] estudaram a decomposição do ozono em água na presença de carvão activado, tendo verificado que a presença de carvão activado aumentava a velocidade de decomposição do ozono especialmente a $\text{pH} > 6$ e que a ozonização catalítica homogénea e heterogénea ocorriam simultaneamente. A decomposição catalítica do ozono depende em grande extensão do valor de pH ; por esta razão, propuseram mecanismos de reacção diferentes dependendo do valor de pH da solução.

Os mecanismos propostos para a decomposição catalítica do ozono são os seguintes:

1. Decomposição homogénea:



2. Decomposição heterogénea, reacção de superfície:

pH de 2 a 6:



$\text{pH} > 6$:



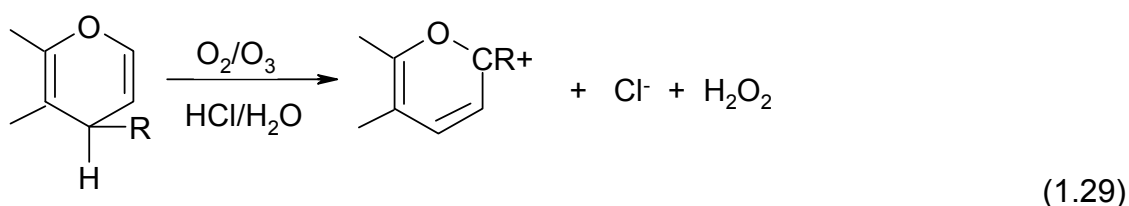
3. Propagação homogénea e reacções de finalização:



Neste mecanismo, as reacções 1.13 a 1.16 e 1.24 a 1.27 constituem a decomposição homogénea, enquanto que as reacções 1.17 a 1.23 representam a reacção de química superficial que envolve a adsorção, reacções superficiais e o processo de dessorção. Estas reacções podem ser seguidas em fase líquida pelas reacções 1.24 a 1.27 que suportam as conclusões de Jans e Hoigné [73] sobre a formação directa de radicais livres na fase líquida. Nas reacções 1.15 e 1.27 In e P descrevem a presença de agentes iniciadores da decomposição do ozono e destruidores dos radicais hidroxilo, respectivamente. Para a decomposição heterogénea foram propostos dois mecanismos dependendo do valor de pH. De pH ácido até pH próximo do neutro (pH 2 a 6), equações 1.17 a 1.19, não há formação de radicais hidroxilo, o que contribui para a baixa decomposição catalítica do ozono. Para estas reacções a cinética não depende do pH. Pelo contrário, para pH > 6, equações 1.20 a 1.23, a reacção catalítica é altamente dependente do pH. Os mesmos autores verificaram que para cada 3 mole de O_3 consumido se formam 2 de $HO^{\bullet}$, facto que também já tinha sido verificado por Jans e Hoigné [73]. As reacções 1.21 e 1.22 descrevem a formação de ozono e oxigénio atómico adsorvidos à superfície.

Rivera-Utrilla e Sánchez-Polo [64, 69, 70] estudaram a ozonização de um composto orgânico aromático, o ácido 1,3,6-naftalenotrisulfónico (NTS), na presença de diferentes tipos de carvão activado, com diferentes propriedades superficiais físicas e químicas. Verificaram que o NTS foi degradado rapidamente pelo ozono na presença de carvão activado, o que mostra uma actividade catalítica. As propriedades catalíticas do carvão activado são favorecidas quer pelo carácter básico da superfície do carvão activado, quer pelo elevado volume de macroporos [69] e que de acordo com o critério Weisz-Prater, para partículas

com tamanhos acima de 200 – 500 μm a velocidade de degradação do NTS é controlada pelas limitações difusionais intraparticulares [64]. A capacidade do carvão activado em decompor o ozono em espécies altamente oxidantes em meio aquoso está fortemente relacionada com as suas propriedades superficiais, sendo os electrões do plano basal (eq. 1.28) e os grupos superficiais oxigenados de natureza básica (cromenos e pironas) (eq. 1.29) do carvão activado os principais responsáveis pela decomposição do ozono em fase aquosa.



A redução do ozono na superfície do carvão activado gera iões OH^- ou H_2O_2 , que como já foi referido, iniciam a decomposição do ozono em fase aquosa em espécies radicais altamente oxidantes [69]. A redução de TOC durante a ozonização do NTS pode ser devida à mineralização da matéria orgânica em CO_2 , devido às espécies radicalares altamente oxidantes e à adsorção dos subprodutos da oxidação do NTS no carvão activado [69, 70]. Durante a oxidação do carvão activado por acção do ozono, a actividade catalítica do carvão diminui devido ao aumento do número de grupos oxigenados superficiais com carácter ácido. Estes grupos funcionais reduzem as propriedades redutoras do carvão activado e, conseqüentemente, a sua reactividade para o ozono, dificultando a sua decomposição em fase aquosa [70].

Valdés et al [63] estudaram as modificações das propriedades superficiais de carvões activados produzidas pela ozonização. Concluíram que a utilização conjunta do ozono e carvão activado conduz à modificação das propriedades químicas e texturais do carvão activado e das características de adsorção. A exposição prolongada do carvão activado ao ozono gasoso altera a composição química da superfície do carvão. Os centros básicos são transformados em grupos ácidos por causa da oxidação. Quanto maior a dose de ozono aplicada

maior é a quantidade de grupos ácidos gerados, tais como anidridos, lactonas e ácidos carboxílicos, sendo estes últimos os principais responsáveis pelo desenvolvimento da carga superficial. A modificação da distribuição dos grupos oxigenados na superfície do carvão influencia as propriedades de adsorção do carvão original. A acção do ozono também tem impacto nas propriedades texturais do carvão. A área superficial diminui por causa do ataque do ozono e devido ao aumento dos grupos oxigenados, impedindo a difusão por obstrução das entradas dos microporos. Alvarez et al [72] também concluíram que a ozonização directa do GAC introduz uma grande quantidade de grupos oxigenados ácidos na superfície, causando uma diminuição da capacidade de adsorção do carvão activado.

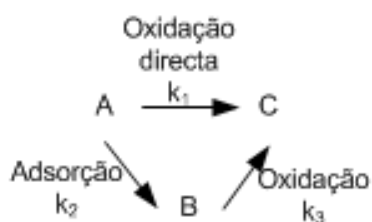
Numa investigação recente, Faria et al [74] estudaram a decomposição do ozono em água a diferentes pH na ausência ou na presença de carvões activados com propriedades químicas superficiais e texturais diferentes. Concluíram que o carvão activado actuava como catalisador na decomposição do ozono em espécies radicalares, acelerando significativamente este processo e que, em geral, a cinética de decomposição homogénea e heterogénea do ozono aumentava com o pH da solução. Concluíram também que as propriedades texturais e a química superficial do carvão activado apresentavam um papel importante na decomposição catalítica do ozono, carvões activados básicos com elevada área superficial aumentam a decomposição heterogénea do ozono. Estes autores concluíram também que apesar da ozonização provocar uma ligeira oxidação no carvão activado não ocorria uma desactivação forte, ocorrendo apenas uma perda limitada da actividade e que os carvões tendem a comportar-se como carvões activados ácidos.

1.5.1 Descoloração de efluentes com ozono e carvão activado

A combinação da ozonização e da adsorção em carvão activado num único processo tem vindo a ser sugerida na literatura [65, 67, 68, 75, 76] como uma atractiva alternativa para descoloração de soluções coradas.

Faria et al [65] investigaram a degradação de matéria orgânica em soluções coradas por ozonização na presença de carvão activado. Verificaram que o carvão activado por si só não era capaz de remover completamente a cor das soluções em tempo útil. Por outro lado, o ozono permitiu uma rápida e eficaz descoloração das soluções mas a remoção de TOC nunca atingiu valores satisfatórios. A conjugação do carvão activado com o ozono numa só etapa permitiu um ligeiro aumento da velocidade de remoção de cor e aumentou significativamente a remoção de TOC. Provaram a existência de um efeito sinérgico porque os resultados obtidos pela utilização simultânea do ozono com o carvão activado são melhores do que os obtidos pela soma das contribuições da ozonização e da adsorção. O carvão activado actua como adsorvente e como catalisador no processo de ozonização. Avaliaram também a influência do tipo de carvão na ozonização e verificaram que a química superficial do carvão activado é um parâmetro importante, sendo o carvão básico o que permite obter melhores resultados.

Lin e Lai [67] investigaram a oxidação de efluentes têxteis por ozonização em leito de carvão activado granular (GAC). Examinaram os efeitos de várias condições de operação nas eficiências de remoção da combinação da ozonização e da adsorção em GAC. Concluíram que a ozonização proporciona uma eficiente regeneração do GAC saturado no reactor, evitando o custo da sua regeneração *ex-situ*. Observaram também que o GAC actua não só como adsorvente mas também como catalisador na ozonização. A combinação da ozonização e da adsorção em GAC apresenta um forte efeito sinérgico no tratamento de efluentes têxteis. Provaram a regeneração *in situ* do GAC saturado através do uso repetido do mesmo leito de carvão activado durante cinco ciclos consecutivos, obtendo pouca variação na eficiência de remoção de cor e de CQO. Baseando-se nos resultados obtidos, propuseram um mecanismo de adsorção/ozonização/dessorção. Num processo de oxidação convencional com ozono, os contaminantes presentes na água residual são destruídos directamente pelo ozono ou por radicais formados na fase líquida. No mecanismo proposto, o GAC comporta-se como adsorvente e como catalisador.



Neste mecanismo, os compostos podem ser degradados por oxidação directa na fase líquida ou podem ser adsorvidos na superfície do GAC e oxidados cataliticamente na superfície do carvão. Os produtos finais são depois desorvidos da superfície do carvão para a fase líquida.

Hassan e Hawkyard [76] estudaram a descoloração de soluções de corantes por oxidação utilizando como catalisadores heterogéneos a alumina hidratada, o carvão activado e o óxido de ferro suportado em alumina. Observaram que a alumina hidratada e o óxido de ferro suportado em sílica apresentam uma excelente actividade catalítica em condições ácidas e que o carvão activado é efectivo para condições ácidas e básicas

1.6 Objectivos do trabalho

A cor é um dos principais contaminantes das águas residuais provenientes do sector têxtil. Esta contaminação para além de afectar os meios receptores naturais é de difícil eliminação nas estações de tratamento. A variabilidade sazonal e anual dos corantes no efluente, não permite uma solução única que garanta taxas de remoção de cor adequadas. Como existem muitos corantes e processos de tingimento diferentes é difícil que um único método responda satisfatoriamente às exigências de todas as situações.

A combinação do uso do ozono e carvão activado num único processo de tratamento tem sido proposto como uma opção atractiva para o tratamento de efluentes têxteis. Os processos de ozonização e adsorção em carvão activado, apesar de eficazes quando utilizados separadamente, possuem algumas desvantagens inerentes. A combinação dos dois processos num único pode ultrapassar essas desvantagens.

Este trabalho tem como objectivo estudar a descoloração e mineralização de soluções coradas, em contínuo, numa coluna. Para realizar este objectivo utilizaram-se três processos diferentes: ozonização, adsorção em leito fixo de carvão activado e oxidação química com ozono na presença de um leito fixo de carvão activado. No processo de ozonização começou-se por avaliar o efeito de vários parâmetros (concentração de corante à entrada da coluna, dose de ozono aplicada, pH, condutividade e direcção de escoamento do líquido) na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em soluções de corantes e efluentes têxteis, com o objectivo de otimizar as condições operatórias. Os ensaios de adsorção em leito fixo de carvão activado tiveram como objectivo otimizar as condições operatórias e avaliar a capacidade de adsorção do carvão activado seleccionado durante o funcionamento em contínuo. Os ensaios de oxidação química com ozono na presença de carvão activado foram realizados para avaliar o efeito da utilização conjunta de ozono e carvão activado.

Realizaram-se também alguns ensaios complementares para efectuar um estudo hidrodinâmico da coluna e para determinar os coeficientes de transferência de massa do ozono nas diferentes configurações utilizadas.

Uma vez demonstrada a aplicabilidade prática da combinação da ozonização e adsorção em carvão activado em contínuo, realizaram-se ensaios para avaliar qual a melhor configuração deste processo.

Foram também feitas algumas experiências com o objectivo de avaliar a possibilidade de dessorção dos compostos adsorvidos no carvão activado e regeneração *in-situ* do carvão activado por acção do ozono.

2 Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo faz-se uma breve descrição dos materiais e métodos utilizados, da instalação experimental e das condições operatórias utilizadas. Apresentam-se também os resultados obtidos na modelização da coluna e da determinação dos coeficientes de transferência de massa do ozono para a fase líquida nas diferentes condições operatórias utilizadas durante a realização dos ensaios.

2.1 Materiais utilizados

2.1.1 Ozono

O ozono é um dos agentes oxidantes mais fortes ($E^{\circ} = 2,07V$); por isso, reage rapidamente com um elevado número de compostos orgânicos [10]. Tem de ser gerado *in-situ* porque é quimicamente instável, decompondo-se muito rapidamente em oxigénio após geração. Actualmente, o método mais eficiente para gerar ozono é por descarga eléctrica. O ozono pode ser gerado por introdução de uma corrente de ar ou de oxigénio puro [7]. Neste trabalho o ozono foi obtido a partir de oxigénio.

2.1.2 Carvão activado

O carvão escolhido para este trabalho foi o NORIT GAC 1240 PLUS. Segundo o fornecedor é um carvão activado granular, que apresenta propriedades de adsorção elevadas e um nível de pureza muito elevado. É produzido a partir de turfa e activado por vapor de água e lavado com ácido. As suas características de resistência mecânica tornam-no particularmente adequado para operações de leito fixo ou de pulso assim como para regeneração térmica.

Segundo Faria et al [60] este carvão activado apresenta as características texturais referidas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Caracterização textural do carvão activado NORIT GAC 1240 PLUS [60].

V_{micro} (cm^3/g)	S_{meso} (m^2/g)	W_{01} (cm^3/g)	W_{02} (cm^3/g)	W_{micro} (cm^3/g)	L_1 (nm)	S_{BET} (m^2/g)
0,367	125	0,312	0,058	0,370	1,1	972

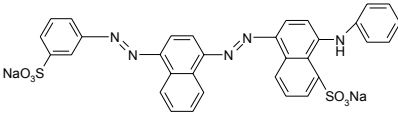
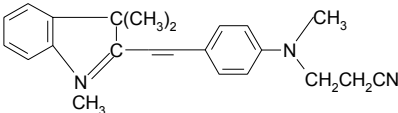
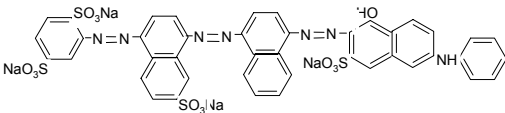
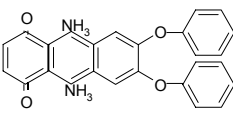
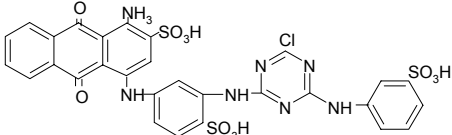
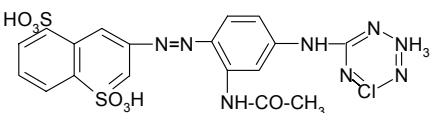
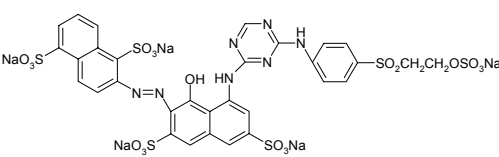
Em que: V_{micro} – volume específico de microporos calculado pelo método t (cm^3/g); S_{meso} – área específica de mesoporos determinada pelo método t (m^2/g); W_{01} , W_{02} – volumes específicos das duas estruturas de microporos calculados pelo método de Dubinin (cm^3/g); W_{micro} – soma dos volumes das duas estruturas de microporos calculados pelo método de Dubinin, (cm^3/g); L_1 – tamanho médio do microporos mais pequenos (nm); S_{BET} – área específica calculada pelo método de B.E.T. (m^2/g).

Todos os ensaios foram realizados com carvão activado em grão com diâmetro de partículas entre 0,70 e 1,18 mm, excepto nos ensaios em que se pretendia avaliar o efeito da granulometria.

2.1.3 Corantes

Para este estudo foram seleccionados nove corantes diferentes, pertencentes às classes mais representativas em termos de aplicação na indústria têxtil nacional. Na Tabela 2.2 apresenta-se a lista dos corantes utilizados e algumas das suas propriedades. O comprimento de onda máximo apresentado é o identificado no espectro UV/Vis para as soluções com pH 7.

Tabela 2.2 – Corantes seleccionados e respectivas características [77].

Classe	Nome comercial	Nome genérico	Classe química	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Erionyl Navy R				
Ácido		C.I. Acid Blue 113	Diazo	566
Astrazon Brilliant Red 4G				
Básico		C.I. Basic Red 14	Cianina	513
Solophenyl Blue 4GL				
Directo		C.I. Direct Blue 78	Trisazo	604
Resolin Red Violet FBL				
Disperso		C.I. Disperse Violet 26	Anthraqui none	564
Cibacron Blue BR				
Reactivo		C.I. Reactive Blue 5	Anthraqui none	597
Cibacron Yellow R				
Reactivo		C.I. Reactive Yellow 3	Monoazo	411
Rifafix Red 3BN				
Reactivo		C.I. Reactive Red 241	Monoazo	540
Sulphur Black B				
Sulfuroso	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_7$ ou $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_8$	C.I. Sulphur Black 1	Sulfur	652

O corante ácido, C.I. Acid Blue 113, foi o corante seleccionado para o estudo detalhado da optimização das condições operatórias de funcionamento. O corante ácido, C.I. Acid Blue 113, e o corante reactivo, C.I. Reactive Yellow 3, foram seleccionados para avaliar a sua degradação pelos três processos: oxidação com ozono, adsorção com carvão activado e oxidação com ozono na presença de carvão activado. Os restantes corantes foram utilizados apenas para avaliar a sua degradação no processo de ozonização.

Tendo em conta que nos efluentes têxteis o corante reactivo se encontra hidrolisado, realizou-se a hidrólise do corante reactivo, C.I. Reactive Red 241. Simulou-se um processo de hidrólise semelhante ao industrial. Para preparar 1 L de solução de corante reactivo com concentração de 50 mg/L, pesou-se a quantidade exacta de corante, dissolveu-se em 900 mL de água destilada e adicionou-se 3,33 g de NaCl. Aqueceu-se a solução até 60 °C e neste ponto adicionou-se 0,125 g de NaOH. A temperatura foi mantida durante 2 h, adicionando-se ao fim da primeira hora 0,1665 g de Na₂CO₃. A solução foi arrefecida à temperatura ambiente e adicionou-se água destilada para completar o volume de 1 L. No final da hidrólise a solução resultante apresentava um carácter altamente básico, tendo sido neutralizada com HCl.

As soluções dos restantes corantes foram preparadas por dissolução em água destilada e o pH inicial de todas as soluções foi ajustado a 7, com excepção das soluções utilizadas nos ensaios em que se pretendia avaliar o efeito do pH da solução. O pH das soluções foi ajustado para os valores pretendidos por adição de HCl e NaOH 0,1M. Avaliou-se também o efeito do pH utilizando solução tampão de fosfatos 0,1M. Para estudar o efeito da condutividade foi adicionado cloreto de sódio à solução de corante. Para cada solução de corante foi determinado previamente o espectro do UV/Vis e identificado o comprimento máximo de absorção.

2.1.4 Efluente têxtil

O efluente têxtil utilizado neste trabalho é proveniente de uma unidade industrial e foi previamente submetido a dois tipos de tratamentos biológicos distintos com o objectivo de remover a matéria orgânica: ER1 – efluente têxtil bruto tratado biologicamente num reactor airlift piloto; ER2 – mistura de 50% do efluente têxtil bruto com 50% do efluente têxtil bruto previamente tratado num digestor anaeróbio piloto, mistura essa posteriormente tratada num reactor airlift piloto. O tratamento biológico diminui substancialmente a matéria orgânica, mas o efluente resultante ainda apresenta coloração.

Os parâmetros das amostras recolhidas após os tratamentos biológicos são apresentados nas secções respectivas. Como os efluentes utilizados foram recolhidos em dias diferentes existem algumas diferenças entre os parâmetros apresentados.

2.2 Instalação experimental

O esquema da instalação experimental está representado na Figura 2.1.

Os ensaios foram realizados em contínuo numa coluna cilíndrica de acrílico, perfeitamente vedada, com diâmetro interno de 2,5 cm e altura de 30 cm. A altura de líquido no interior da coluna é mantida nos 15 cm. A corrente gasosa, mistura de oxigénio/ozono, é alimentada à coluna em contínuo através de uma placa porosa colocada no fundo. A corrente líquida é também alimentada em contínuo, numa entrada lateral situada na parte inferior da coluna, através de uma bomba peristáltica.

O ozono é gerado a partir de oxigénio puro, num gerador de ozono comercial BMT 802X, com uma produção máxima de 4 g/h, a um caudal de oxigénio regulado entre 0 e 500 dm³/h (condições de pressão e temperatura ambiente). O caudal de oxigénio alimentado ao gerador é regulado por um controlador mássico. O ozono em fase gasosa à saída do gerador é direccionado, por um sistema de válvulas de três vias, para uma das seguintes opções: coluna; frasco lavador de gases, que serve de by-pass à coluna; analisador de ozono comercial BMT 964,

que permite quantificar o ozono que está a ser gerado, até uma concentração de 100 g/m^3 .

À entrada da coluna existe uma válvula de agulha que permite regular o caudal de gás alimentado à coluna, sendo o caudal em excesso direccionado para um frasco lavador de gases. À saída da coluna existe uma válvula de três vias que permite direccionar a corrente gasosa ou para o analisador de ozono, para quantificar o ozono que não está a ser consumido na coluna, ou para um frasco lavador de gases. O ozono na fase gasosa à saída do analisador de ozono é removido em dois frascos lavadores de gases com solução de 2% de iodeto de potássio (KI).

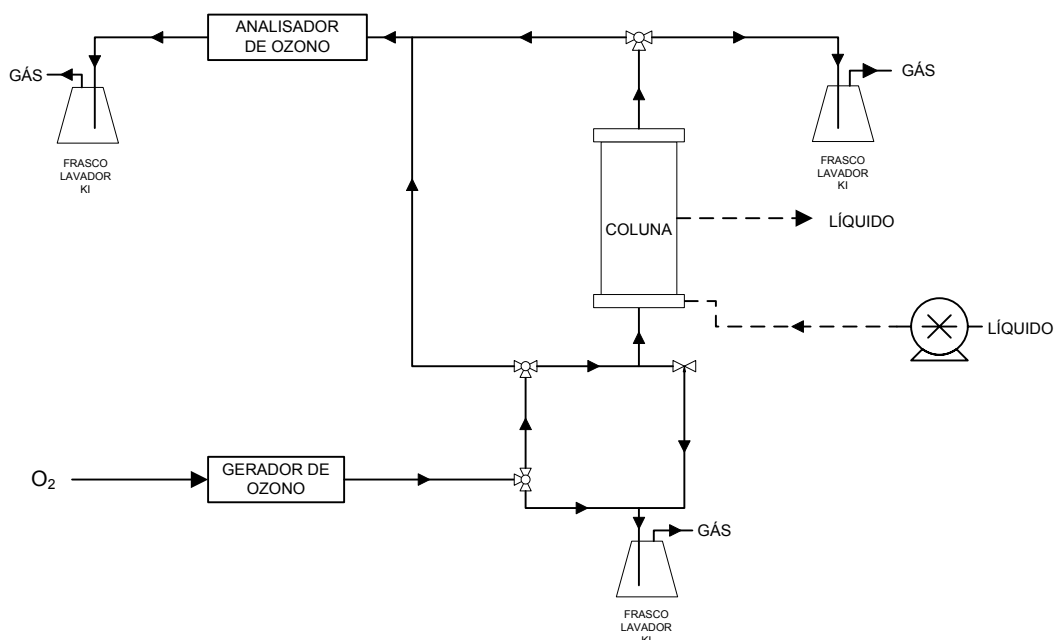


Figura 2.1 – Esquema da instalação experimental.

Nesta instalação experimental realizaram-se três tipos de ensaios: oxidação com ozono, adsorção com carvão activado e oxidação com ozono na presença de carvão activado. A descrição destes ensaios é realizada nas secções seguintes.

2.3 Oxidação com ozono

Os ensaios de oxidação com ozono do corante ácido foram realizados em co-corrente variando-se o caudal de gás e de líquido, a concentração do corante e de ozono, o pH e a salinidade da solução. Foram também realizados ensaios com outras classes de corantes. Os ensaios foram todos realizados à pressão e temperatura ambiente variando-se apenas um parâmetro em cada situação. Fez-se o acompanhamento da evolução do ensaio até se atingir o estado estacionário. As condições operatórias standard utilizadas na realização dos ensaios foram: $Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$. A influência da concentração de corante à entrada foi estudada variando-se a concentração entre 50 e 100 mg/L. Para estudar a influência da quantidade de ozono fornecida variou-se o caudal de líquido entre 5 e 20 cm^3/min , o caudal de gás entre 5 e 100 cm^3/min e a concentração de ozono entre 30 e 60 g/m^3 . O estudo do efeito do pH inicial da solução foi realizado por ajuste do pH da solução entre 3 e 11. O efeito da utilização de solução tampão de fosfato também foi estudado, para pH inicial de 5, 7 e 9. O efeito da condutividade foi estudado por adição de cloreto de sódio entre 0 e 5 g/L.

Avaliou-se também o funcionamento em contra-corrente utilizando as condições operatórias referidas anteriormente mas introduzindo a corrente de líquido pela parte superior da coluna.

As correntes de gás e líquido (corante ou efluente) foram introduzidas em contínuo na coluna, com caudais volumétricos constantes, a partir do instante $t = 0$. Nos ensaios realizados avaliou-se a evolução da concentração de corante, da remoção de TOC, da concentração de ozono à saída da coluna e do pH da solução ao longo do tempo.

Os ensaios de oxidação com ozono dos efluentes têxteis foram realizados em co-corrente e variou-se o caudal de líquido, entre 5 e 20 cm^3/min , a concentração de ozono, entre 40 e 60 g/m^3 e o pH da solução, entre 3 e 10. A evolução da descoloração do efluente foi realizada através do registo dos espectros UV/Vis das amostras recolhidas. A eficiência de descoloração do efluente foi avaliada a três comprimentos de onda diferentes: 436, 525 e 620 nm. Adicionalmente à

avaliação da eficiência de remoção de TOC foi também avaliada a evolução da remoção de matéria orgânica aromática (estimada pela medição da absorvância a 254 nm). Avaliou-se também a concentração de ozono à saída da coluna e o pH da solução ao longo do tempo.

Nos ensaios em que se pretendia avaliar a melhor configuração da coluna utilizaram-se as condições operatórias referidas na respectiva secção.

Os ensaios realizados iniciaram-se com a coluna cheia com água destilada. O estudo hidrodinâmico (referido na secção 2.7) mostrou que o estado estacionário é atingido ao fim de 3 – 4 tempos de passagem. Relativamente ao consumo de ozono, verifica-se um atraso nos valores lidos no analisador de ozono porque o caudal de gás utilizado nos ensaios é inferior ao recomendado, mas este facto não influencia os resultados obtidos em estado estacionário.

2.4 Adsorção em leito fixo de carvão activado

Nos ensaios com carvão activado foi realizada uma desgaseificação prévia deste antes de o colocar na coluna. Para tal, o carvão foi colocado num matraz com água destilada ligado a uma bomba de vácuo. Fez-se vácuo no sistema durante alguns minutos (até não se observar a libertação de gás) e posteriormente transferiu-se o carvão ainda húmido para a coluna. Este procedimento foi realizado com o objectivo de eliminar o ar do interior dos poros. O carvão activado foi transferido para a coluna, previamente cheia com água destilada para garantir que não se formavam caminhos preferenciais, causados por bolhas de ar. Na parte inferior e superior do leito foram colocadas esferas de vidro, separadas do carvão com lã de vidro, para garantir que não ocorria fluidização do leito de carvão activado.

Nos ensaios de adsorção utilizou-se uma corrente gasosa de azoto com o objectivo de garantir na coluna uma agitação semelhante à esperada nos futuros ensaios de ozonização. As correntes de gás e líquido (corante ou efluente) foram introduzidas em contínuo na coluna, com caudais volumétricos constantes, a partir do instante $t = 0$. Os ensaios foram realizados em co-corrente. Utilizaram-se as seguintes condições operatórias durante a realização dos ensaios:

$Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\text{pH} = 7$; $m_{\text{CA}} = 20\text{g}$; $h = 15 \text{ cm}$.

Nos ensaios em que se pretendia avaliar a melhor configuração da coluna utilizou-se apenas 10 g de carvão activado.

Nos ensaios realizados avaliou-se a evolução da concentração de corante, da remoção de TOC à saída da coluna e do pH da solução ao longo do tempo.

Os ensaios de adsorção do efluente têxtil foram realizados em co-corrente e a evolução da descoloração do efluente foi realizada através do registo dos espectros de absorção UV/Vis das amostras recolhidas. A eficiência de descoloração do efluente foi avaliada a três comprimentos de onda diferentes: 436, 525 e 620 nm. Adicionalmente à avaliação da eficiência de remoção de TOC foi também avaliada a evolução da remoção de matéria orgânica aromática (estimada pela medição da absorvância a 254 nm).

2.5 Oxidação com ozono na presença de carvão activado

As condições operatórias utilizadas durante a realização destes ensaios são semelhantes às utilizadas nos ensaios de adsorção substituindo-se a corrente gasosa de azoto pela corrente de ozono.

As correntes de gás e líquido (corante ou efluente) foram introduzidas em contínuo na coluna, com caudais volumétricos constantes, a partir do instante $t = 0$, em co-corrente. Durante a realização dos ensaios utilizaram-se as seguintes condições operatórias: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $m_{\text{CA}} = 20 \text{ g}$; $h = 15 \text{ cm}$.

Nos ensaios em que se pretendia escolher a melhor configuração da coluna e avaliar a possibilidade de regeneração do carvão activado utilizaram-se as condições operatórias referidas nas respectivas secções.

Nos ensaios realizados avaliou-se a evolução da concentração de corante, da remoção de TOC e da concentração de ozono à saída da coluna e o pH da solução ao longo do tempo. A evolução da descoloração do efluente foi realizada através do registo dos espectros das amostras recolhidas. A eficiência de descoloração do efluente foi avaliada a três comprimentos de onda diferentes:

436, 525 e 620 nm. Adicionalmente à avaliação da eficiência de remoção de TOC foi também avaliada a evolução da remoção de matéria orgânica aromática (estimada pela medição da absorvância a 254 nm).

2.6 Métodos analíticos

A concentração do corante/efluente foi seguida por espectrofotometria de absorção de UV/Visível. As leituras de absorvância das amostras, a comprimentos de onda seleccionados, foram efectuadas num espectrofotómetro UV/Vis Jasco V-560.

As medições de TOC foram realizadas num analisador Shimadzu TOC 5000A.

A concentração de ozono na corrente gasosa foi quantificada num analisador de ozono comercial BMT 964.

As leituras de condutividade das amostras foram efectuadas num condutivímetro CRISON GLP31.

As leituras de pH das amostras foram efectuadas num medidor Hanna Instruments pH 211.

2.7 Estudo hidrodinâmico

A determinação experimental das funções de distribuição que caracterizam o escoamento do fluído no reactor é realizada pelo estudo da resposta do reactor a um certo tipo de traçador. Este deve ser uma substância que não modifique as condições hidrodinâmicas e que possa ser facilmente detectada à saída do reactor, aproveitando uma propriedade física (condutividade, coloração, radioactividade, etc.) [78].

A determinação da distribuição de tempos de residência (DTR), $E(t)$, para além de permitir realizar um diagnóstico do funcionamento do reactor permite também a obtenção de modelos descritivos do reactor. Após a construção do modelo este é testado por ajuste da respectiva distribuição de tempos de residência aos pontos experimentais de $E(t)$ ou $E(\theta)$, calculando os valores dos parâmetros de ajuste

para os quais se verifica a melhor concordância entre a DTR experimental e a do modelo [79].

O escoamento de um fluido num reactor pode ser descrito pelo modelo de dispersão axial, em termos de um único parâmetro – o número de Peclet, Pe , ou pelo modelo de reactores em série, em que o parâmetro é – o número de reactores, N .

O modelo de dispersão axial sobrepõe ao escoamento pistão um termo de difusão, conduzindo à equação (2.1).

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (2.1)$$

Em que: Pe – número de Peclet, C – concentração, z – posição axial normalizada ($z = x / h$), θ – tempo adimensional ($\theta = t / \tau$).

$$Pe = \frac{v * h}{D} \quad (2.2)$$

Em que: D – coeficiente de dispersão axial (cm^2/s); h – comprimento do leito (cm); v – velocidade (cm/s).

Se:

- D elevado – a dispersão é predominante;
- D pequeno – a convecção é predominante;
- $D = 0$ – não existe dispersão, o escoamento é do tipo pistão [80].

A expressão correspondente à solução do modelo depende das condições limite:

- Reactor ilimitado ou aberto à dispersão. Não há nenhuma descontinuidade no fluxo dispersivo quer à entrada quer à saída.
- Reactor fechado à dispersão. À entrada e à saída do reactor o fluido não é transportado senão por convecção pura.

- Reactor semi-ilimitado, ou semi-aberto à dispersão ou a montante, ou a jusante.

Para as diferentes condições fronteira obtêm-se diferentes soluções da equação (2.1) [80, 81]. Considerando as condições aos limites de Danckwerts, a curva $E(\theta)$ pode ser descrita pela seguinte expressão [78]:

$$E(\theta) = 0,5 * \left(\frac{Pe}{\pi * \theta^3} \right)^{0,5} * \exp\left(\frac{-Pe * (1-\theta)^2}{4 * \theta} \right) \quad (2.3)$$

O número de Peclet, Pe , pode ser determinado por ajuste da equação (2.3) aos resultados experimentais. Pode também ser determinado a partir das propriedades da DTR experimental, conforme se apresenta na seguinte relação:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{\tau^2} = \frac{2}{Pe} \quad (2.4)$$

Em que: σ_θ^2 – variância da curva $E(\theta)$; σ_t^2 – variância da distribuição $E(t)$ (min^2); τ – tempo de residência médio (min).

No modelo de reactores em série considera-se o reactor dividido numa série de células perfeitamente agitadas de volume V_i , em que o volume total (V) do reactor é definido pela expressão $V = V_i * N$, sendo N o número de reactores em série [78].

Para este modelo a curva $E(\theta)$ pode ser definida pela expressão 2.5 [80]:

$$E(\theta) = \frac{N^N * \theta^{N-1} * e^{(-N*\theta)}}{(N-1)!} \quad (2.5)$$

O parâmetro deste modelo, N , pode ser obtido por ajuste desta expressão aos resultados experimentais ou a partir da respectiva variância:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\tau^2} = \frac{1}{N} \quad (2.6)$$

A comparação entre os dois modelos pode ser estabelecida tendo em consideração as respectivas variâncias das $E(\theta)$:

$$N = \frac{Pe}{2} \quad (2.7)$$

2.7.1 Modelização da coluna

A distribuição de tempos de residência foi determinada para duas condições operatórias distintas, uma com caudal de líquido e gás em co-corrente e outra com caudal de líquido e gás em co-corrente e com leito fixo de carvão. Nas duas situações a altura total de líquido é de 15 cm e no ensaio com leito fixo o carvão ocupa uma altura de aproximadamente 9 cm. Utilizou-se uma corrente gasosa de oxigénio para uma garantir agitação na coluna semelhante à esperada nos futuros ensaios de ozonização.

2.7.1.1 Coluna sem enchimento

Na coluna sem enchimento a distribuição de tempos de residência foi obtida através da introdução em contínuo de uma solução de traçador, corante ácido, C.I. Acid Blue 113, de concentração constante e de uma corrente de oxigénio a partir do instante $t = 0$, ambas com caudais volumétricos constantes. A concentração à saída $C(t)$ foi seguida em função do tempo até se atingirem valores indistinguíveis relativamente à entrada. A concentração do corante foi seguida por espectrofotometria de absorção de UV/Vis.

Utilizaram-se as seguintes condições operatórias na realização dos ensaios: $Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante, e}} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$.

Na Figura 2.2 apresenta-se a curva de $F(t)$, $F(t) = C(t)/C_e$, obtida experimentalmente.

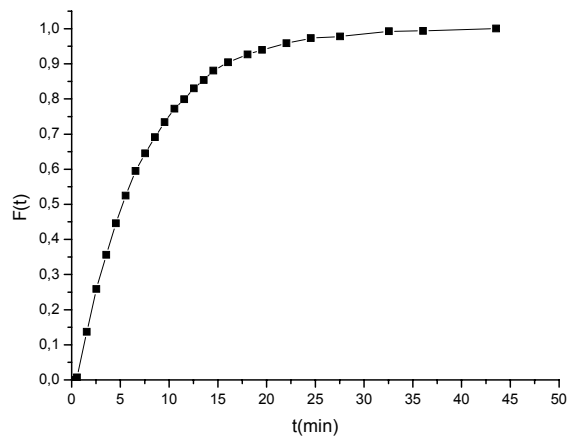


Figura 2.2 – Curva $F(t)$ obtida experimentalmente.

A curva de $E(t)$, função distribuição dos tempos de residência, obtida por diferenciação de $F(t)$, esta representada na Figura 2.3.

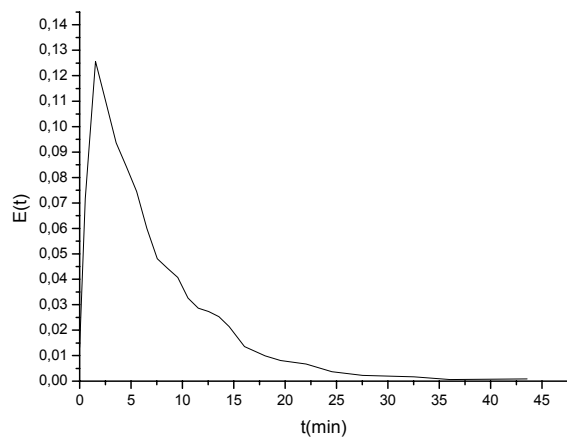


Figura 2.3 – Curva $E(t)$.

Com o objectivo de verificar a consistência entre os dados obtidos à saída e as condições experimentais foi realizado um teste de consistência. Fez-se a comparação entre o valor do tempo de residência médio obtido

experimentalmente a partir dos resultados de $E(t)$ e o valor esperado com base no volume do reactor (V) e no caudal de alimentação (Q).

$$\tau = \int_0^{\infty} t E(t) dt = 7,39 \text{ min}$$

$$\tau_{\text{esperado}} = \frac{V}{Q} = 7,36 \text{ min}$$

Comparando os resultados obtidos verifica-se que praticamente não existe diferença entre o resultado obtido e o esperado. A diferença encontrada poderá estar relacionada com o erro experimental associado às medições.

O valor obtido para a variância da distribuição foi de:

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt = 52,3 \text{ min}^2$$

2.7.1.1.1 Ajuste para o modelo de reactores em série

Uma vez obtidos os parâmetros da DTR é possível fazer uma estimativa do valor do parâmetro do modelo, N , a partir da seguinte relação:

$$N = \frac{\tau^2}{\sigma_t^2} = \frac{7,39^2}{52,3} = 1,04$$

Outra forma de determinar o parâmetro do modelo é através do ajuste da expressão de $E(\theta)$ (equação 2.5) aos resultados experimentais.

Uma vez que não existem factoriais de números não inteiros foi necessário recorrer a uma expressão alternativa, onde é introduzida a função gamma, $\Gamma(N)$, para se poder efectuar o ajuste da expressão $E(\theta)$ [81].

$$E(\theta) = \frac{N^N * \theta^{N-1} * e^{(-N*\theta)}}{\Gamma(N)} \quad (2.8)$$

Na Figura 2.4 apresenta-se a curva $E(\theta)$ experimental e a do modelo obtida por minimização do somatório do quadrado dos resíduos. Os valores encontrados foram $\Gamma(N) = 0,9784$, para a função gamma e $N = 1,04$, para o número de reactores em série.

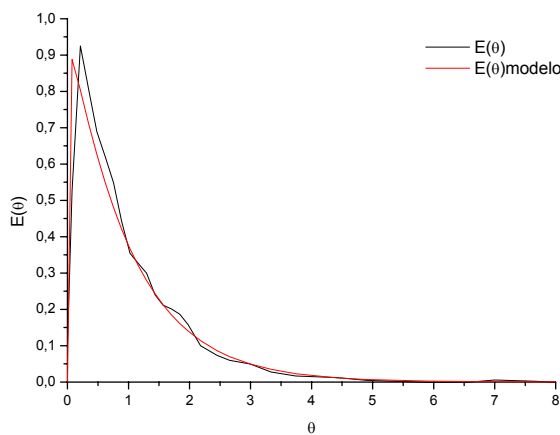


Figura 2.4 – Curva $E(\theta)$ experimental e do modelo de reactores em série.

A partir das relações existentes entre o parâmetro do modelo e os parâmetros característicos da DTR, obtiveram-se as seguintes relações.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} = \frac{1}{1,04} = 0,962$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\tau^2} \Leftrightarrow \sigma_t^2 = \sigma_{\theta}^2 \tau^2 = 0,962 * 7,36^2 = 52,1 \text{min}^2$$

Comparando o valor encontrado para a variância da distribuição obtida por este método, $52,1 \text{min}^2$ e o obtido pela DTR experimental, $52,3 \text{min}^2$, verifica-se que não existe uma diferença significativa entre eles. Relativamente ao parâmetro do modelo, N , obteve-se exactamente o mesmo valor pelos dois métodos: 1,04

reactores em série. O valor encontrado para o parâmetro do modelo vai de encontro ao esperado, uma vez que tendo em conta o reduzido tamanho da coluna e a elevada agitação no seu interior, provocada pela introdução da corrente gasosa na coluna, é natural que a coluna se comporte como um reactor perfeitamente agitado.

2.7.1.1.2 Ajuste para o modelo de dispersão axial

Para determinar o parâmetro do modelo foi realizado o ajuste da expressão de $E(\theta)$ (equação 2.3) aos resultados experimentais. Apresenta-se o ajuste obtido na Figura 2.5.

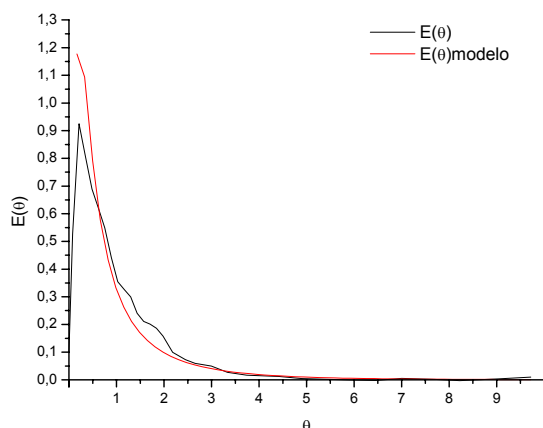


Figura 2.5 – Curva $E(\theta)$ experimental e do modelo de dispersão axial.

O valor obtido para o parâmetro Pe foi de $1,35 \pm 0,09$.

O coeficiente de dispersão axial foi calculado pela expressão (2.2):

$$D = \frac{v * h}{Pe} = \frac{3,40 * 10^{-2} * 15,0}{1,35} = 3,77 * 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

2.7.1.1.3 Comparação dos Modelos Utilizados

Analizando as curvas das Figura 2.4 e 2.5 (experimental vs ajustado pelo modelo) com as curvas teóricas existentes na literatura [80, 81] verifica-se que ela se aproxima mais do modelo de reactores em série do que do modelo de dispersão axial. O valor encontrado para o parâmetro Pe é pequeno e quando isto acontece deve-se utilizar o modelo de reactores em série [81]. Assim, adoptou-se como modelo da coluna o modelo de reactores em série, em que o número de reactores é 1,04. O valor encontrado para o parâmetro Pe foi 1,35 e para o coeficiente de dispersão axial $3,77 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$.

2.7.1.2 Coluna com enchimento

Na coluna com enchimento a distribuição de tempos de residência foi obtida através da introdução em contínuo de uma solução de traçador, cloreto de sódio, de concentração constante a partir do instante $t = 0$, com caudal volumétrico constante. Escolheu-se o cloreto de sódio como traçador para garantir que não existia nenhum tipo de interacção entre o traçador e o carvão activado. A concentração à saída $C(t)$ foi seguida em função do tempo até se atingirem valores indistinguíveis relativamente à entrada. A condutividade do traçador foi seguida num condutivímetro.

Na Tabela 2.3 apresentam-se as condições operatórias utilizadas.

Tabela 2.3 – Condições operatórias.

Q_L (cm^3/min)	C_{NaCl} (M)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	h_{Total} (cm)	V_{Leito} (cm^3)	V (cm^3)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	ε_{esf}	τ (min)	τ_i (min)
10	0,1	0,707- 1,18	8,9	15	43,2	73,6	0,45	0,36	7,36	4,02

Na Figura 2.6 apresenta-se a curva de $F(t)$, $F(t) = C(t)/C_e$, obtida experimentalmente.

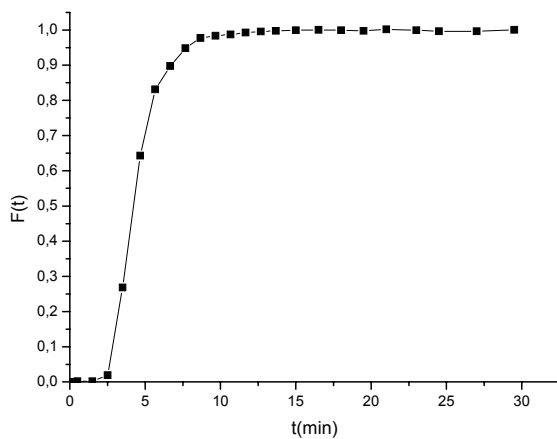


Figura 2.6 – Curva F(t) obtida experimentalmente.

Na Figura 2.7 apresenta-se a curva de E(t) obtida por diferenciação de F(t).

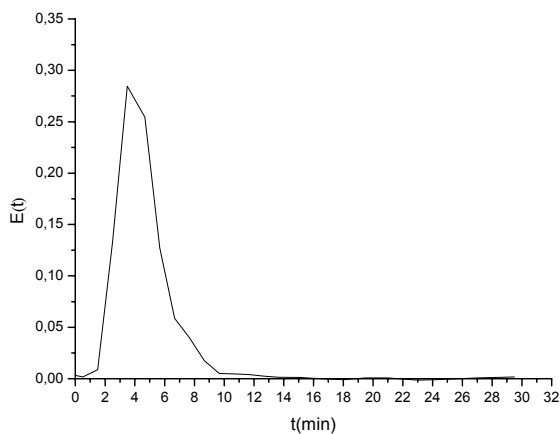


Figura 2.7 – Curva E(t).

Com o objectivo de verificar a consistência entre os dados obtidos à saída e as condições experimentais foi realizado um teste de consistência. Realizou-se a comparação entre o valor do tempo de residência médio obtido experimentalmente a partir dos resultados de E(t) e o valor esperado com base no volume do reactor (V) e no caudal de alimentação (Q).

$$\tau = \int_0^{\infty} t E(t) dt = 4,55 \text{ min}$$

$$\tau_{\text{esperado}} = \frac{V_{\text{Leito}} * \varepsilon_{\text{Leito}} + V_{\text{esf}} * \varepsilon_{\text{esf}} + V_{\text{fluido}}}{Q} = 4,02\text{min}$$

Comparando os resultados obtidos verifica-se que existe uma diferença entre o resultado obtido e o esperado. A diferença encontrada está relacionada com o erro experimental associado às medições da condutividade das amostras. Este erro pode dever-se à quantidade mínima de amostra necessária para efectuar a leitura, 10 cm³, o que leva a que o valor lido não seja o real, mas sim um valor médio.

O valor obtido para a variância da distribuição foi de:

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt = 4,28 \text{ min}^2$$

2.7.1.2.1 Ajuste para o modelo de reactores em série

Uma vez obtidos os parâmetros da DTR é possível obter uma estimativa do valor do parâmetro do modelo, N, a partir da seguinte relação:

$$N = \frac{\tau^2}{\sigma_t^2} = \frac{4,55^2}{4,28} = 4,84$$

Outra forma de determinar o parâmetro do modelo é através do ajuste da expressão de E(θ) (equação 2.8) aos resultados experimentais.

Na Figura 2.8 apresenta-se a curva E(θ) obtida experimentalmente e do modelo obtida por minimização do somatório do quadrado dos resíduos. Os valores encontrados foram $\Gamma(N) = 1799840$, para a função gamma e N = 10,7, para o número de reactores em série.

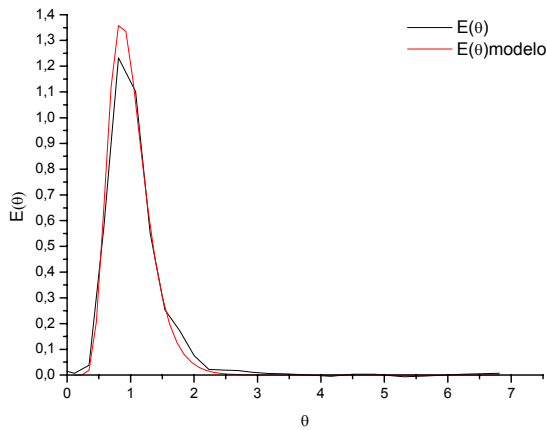


Figura 2.8 – Curvas $E(\theta)$ experimental e do modelo de reactores em série.

A partir das relações existentes entre o parâmetro do modelo e os parâmetros característicos da DTR, obtiveram-se as seguintes relações.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} = \frac{1}{10,7} = 0,0935$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\tau^2} \Leftrightarrow \sigma_t^2 = \sigma_{\theta}^2 * \tau^2 = 0,0935 * 4,55^2 = 1,93 \text{ min}^2$$

Comparando o valor encontrado para o valor de N e para a variância da distribuição obtida por este método, 10,7 e $1,93 \text{ min}^2$, respectivamente, e o obtido pelo cálculo dos parâmetros da DTR, 4,84 e $4,28 \text{ min}^2$, respectivamente, verifica-se que existe uma diferença significativa entre os resultados obtidos.

2.7.1.2.2 Ajuste para o modelo de dispersão axial

Para determinar o parâmetro do modelo foi realizado o ajuste da expressão de $E(\theta)$ (equação 2.3) aos resultados experimentais. Apresenta-se o ajuste obtido na Figura 2.9.

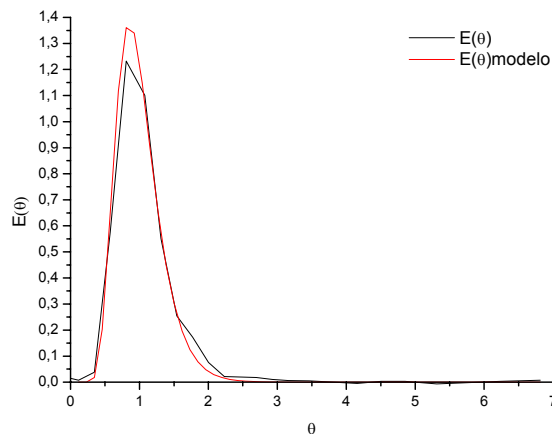


Figura 2.9 – Curva $E(\theta)$ experimental e do modelo dispersão axial.

O valor obtido para o parâmetro Pe foi de $18,7 \pm 0,8$.

O coeficiente de dispersão axial foi calculado pela expressão (2.2):

$$D = \frac{v * h}{Pe} = \frac{3,40 * 10^{-2} * 15,0}{18,7} = 2,73 * 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

2.7.1.2.3 Comparação dos Modelos Utilizados

Comparando as curvas das Figura 2.8 e 2.9 (experimental vs ajustado pelo modelo) com curvas teóricas existentes na literatura [80, 81] verifica-se que este sistema pode ser descrito quer pelo modelo de dispersão axial quer pelo modelo de reactores em série.

A expressão $N = \frac{Pe}{2} = \frac{18,7}{2} = 9,4$ permite comparar o modelo de dispersão axial

com o modelo dos reactores em série. Comparando o valor obtido por esta expressão com o obtido pelo ajuste do modelo de reactores em série, 10,7, verifica-se que é uma aproximação razoável. Atendendo ao valor de Pe é possível afirmar que a dispersão axial é importante.

2.8 Transferência de massa de ozono na coluna

O processo de ozonização em fase líquida é realizado, frequentemente, por borbulhamento no líquido de ozono gasoso através de um difusor, em que a característica fundamental deste processo é classificada como absorção. Normalmente, os estudos de absorção de ozono em sistemas aquosos são realizados em tanques agitados ou em colunas. Estes estudos [13-16] têm como objectivo a determinação dos coeficientes de transferência de massa do ozono, avaliar a decomposição do ozono e a sua solubilidade. A determinação da solubilidade do ozono em sistemas aquosos é frequentemente acompanhada pelo estudo simultâneo da decomposição do ozono em fase líquida. Tipicamente, o procedimento experimental envolve o borbulhamento de ozono gasoso, através de um elemento poroso, na amostra líquida mantida em condições isotérmicas e a pressão parcial de ozono constante, em reactor semi-fechado [16].

A transferência de massa de ozono num reactor pode ser modelizada através de um balanço de massa às fases líquida e gasosa tendo em conta as seguintes considerações [15]:

- Para as velocidades de gás utilizadas, a coluna opera num regime caracterizado por bolhas de gás fortemente dispersas no fluxo líquido. Esta consideração é suportada por observação visual.
- O processo de absorção do ozono é isotérmico e isobárico.

Na fase gasosa, o balanço de massa ao ozono é limitado pela transferência de massa sem decomposição do ozono. Em fase líquida, o balanço inclui o termo de transferência de massa do gás para o líquido e ainda um termo para a decomposição do ozono dissolvido.

Tendo em conta os resultados do estudo hidrodinâmico (secção 2.7), a coluna de borbulhamento pode ser considerada como um reactor perfeitamente agitado, sendo os balanços de massa à fase gasosa e líquida, respectivamente, apresentados nas equações seguintes:

$$C_{Ge} Q_G - C_{Gs} Q_G = k_L a (C_L^* - C_L) V \quad (2.9)$$

$$C_{Le} Q_L - C_L Q_L = -k_L a (C_L^* - C_L) V + k_d C_L V \quad (2.10)$$

A concentração de equilíbrio, C_L^* , é dada pela lei de Henry expressa na equação (2.11) e a constante de Henry, He , pode ser calculada pela equação (2.12), utilizando a correlação de Roth e Sullivan. Esta correlação tem em conta o efeito do pH na solubilidade do ozono por meio da concentração dos iões hidróxido, $[OH^-]$ [15].

$$C_L^* = \frac{\rho}{M} \frac{RT}{He} C_G \quad (2.11)$$

$$He = 3,84 * 10^7 [OH^-]^{0,035} \exp\left(-\frac{2428}{T}\right) \quad (2.12)$$

em que C_L – concentração de ozono na fase líquida (mg/L); C_L^* – concentração de ozono dissolvido no equilíbrio (mg/L); C_G – concentração de ozono na fase gasosa (g/Nm³), em que e, s – correspondem à entrada e saída, respectivamente; He – constante de Henry (atm); k_d – constante cinética de decomposição do ozono (min⁻¹); $K_L a$ – coeficiente global de transferência de massa (min⁻¹); M – massa molar da água (g/mol); $[OH^-]$ – concentração de iões hidróxido (mol/L); Q_G – caudal de gás (cm³/min); Q_L – caudal de líquido (cm³/min); R – constante dos gases ideais (atm dm³/(mol K)); T – temperatura (K); V – Volume de líquido na coluna (cm³); ρ - massa volúmica da água (g/dm³).

A decomposição e solubilidade do ozono em soluções aquosas foram estudadas por Qiu et al [82] que concluíram que a melhor correlação para a constante cinética de decomposição do ozono, para pH entre 2 e 13,5 a 25°C é dada pela expressão:

$$k_d = 20[OH^-]^{1/2} + 900[OH^-] \quad (2.13)$$

Em que: k_d – constante cinética de decomposição do ozono (s^{-1});
 $[OH^-]$ – concentração de iões hidróxido (mol/L).

2.8.1 Determinação do coeficiente de transferência de massa do ozono na coluna

Para determinar o coeficiente de transferência de massa do ozono para a fase líquida foram realizados ensaios com diferentes configurações da coluna. Realizou-se um ensaio nas mesmas condições operatórias dos ensaios de ozonização e para simular os ensaios em que se utiliza um leito de carvão activado, substituiu-se o carvão activado por esferas de vidro com diâmetro de 1 mm (diâmetro aproximadamente igual ao diâmetro médio das partículas do carvão activado utilizado nos ensaios). Realizaram-se ensaios com as esferas de vidro na parte inferior da coluna e também com as esferas na parte superior da coluna. Utilizaram-se esferas de vidro para garantir que não existia nenhum tipo de interacção entre o ozono e o material utilizado. Os ensaios foram todos realizados nas mesmas condições operatórias variando-se apenas um parâmetro em cada situação. Os caudais foram calculados de forma a garantir que a quantidade de ozono fornecida fosse de aproximadamente $94 \text{ gO}_3/\text{m}^3_{\text{líquido}}$ em todos os ensaios realizados e que o tempo de contacto no leito de esferas fosse de aproximadamente 10 min. Avaliou-se também a influência da utilização das esferas de vidro na parte superior da coluna utilizando um tempo de contacto global igual ao do ensaio sem esferas. Introduziu-se na coluna, em contínuo, água destilada e uma corrente de ozono a partir do instante $t = 0$, com caudais volumétricos constantes. Nos ensaios realizados avaliou-se a evolução da concentração de ozono na corrente gasosa, C_G , e do dissolvido na fase líquida, C_L , e o pH da solução em função do tempo até se atingir o estado estacionário. Na Tabela 2.4 apresentam-se as condições operatórias utilizadas durante a realização dos ensaios.

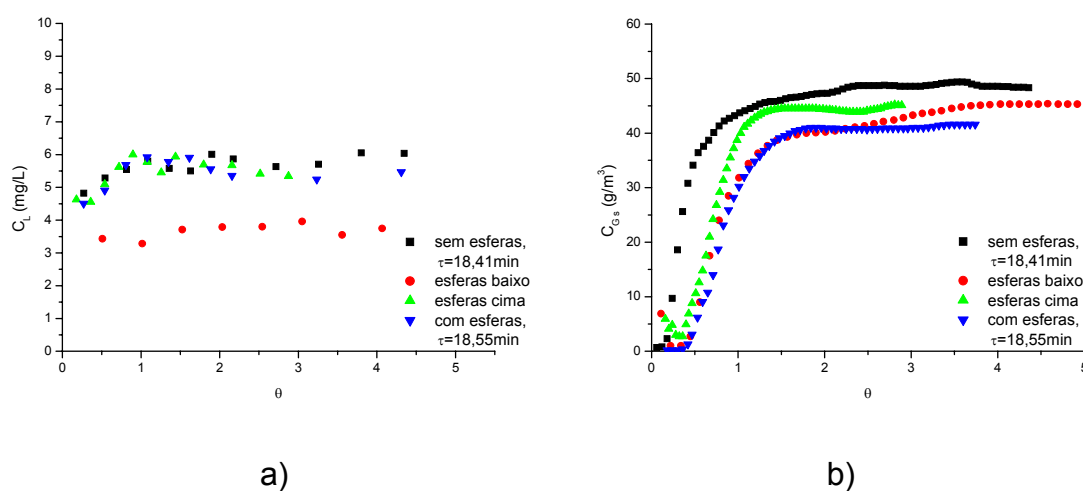
Tabela 2.4 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$.

Q_L (cm^3/min)	Q_G (cm^3/min)	d_{esf} (mm)	$h_{\text{Líquido}}$ (cm)	h_{esf} (cm)	h_{Total} (cm)	ϵ_{esf}	τ_i global (min)
4	8	-	15	-	15,0	-	18,41
5	10	1	7,5	7,0(a)	14,5	0,36	9,84
3,8	8	1	21,6	7,1(b)	28,7	0,36	27,83
5,7	11,7	1	21,6	7,1(b)	28,7	0,36	18,55

(a) Esferas colocados na parte inferior da coluna;

(b) Esferas colocados na parte superior da coluna.

Nas figuras 2.10 a) e b) apresentam-se a evolução da concentração de ozono dissolvido na fase líquida e a de ozono na corrente gasosa à saída da coluna, respectivamente, para as diferentes condições operatórias estudadas.

**Figura 2.10** – Evolução da concentração de a) ozono dissolvido na fase líquida e b) ozono na corrente gasosa, à saída da coluna.

Analisando as figuras anteriores observa-se que a menor concentração de ozono dissolvido na fase líquida se obtém quando se utiliza o leito de esferas na parte inferior da coluna e a maior quando não se utiliza o leito de esferas. Observa-se também que o menor consumo de ozono gasoso se verifica para o ensaio sem leito de esferas, indicando uma menor decomposição deste.

Analisando os resultados obtidos conclui-se que os valores de estado estacionário para a concentração de entrada, $C_{G\ e}$, da corrente gasosa à saída, $C_{G\ s}$, e dissolvida, C_L , de ozono são os apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Resultados obtidos em estado estacionário.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	$\tau_{i\ global}$ (min)	pH	$C_{G\ e}$ (g/m ³)	$C_{G\ s}$ (g/m ³)	C_L (mg/L)
4	8	18,41	5,88	51,8	48	5,8
5	10	9,84	5,88	48,7	44,5	3,7
3,8	8	27,83	5,68	50,6	44,3	5,7
5,7	11,7	18,55	5,66	50	41	5,6

Na Tabela 2.6 apresentam-se os valores calculados da concentração de equilíbrio do ozono, C_L^* , da constante de Henry, H_e , da constante de decomposição de ozono, estimada pela correlação de Qui et al [82], k_d , e do coeficiente de transferência de massa do ozono, K_La .

As equações (2.9) e (2.10), relativas ao balanço de massa considerando a coluna um reactor perfeitamente agitado, podem ser resolvidas numericamente utilizando os valores obtidos em estado estacionário.

Tabela 2.6 – Parâmetros estimados.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	H_e (atm)	C_L^* (mg/L)	k_d (min ⁻¹)	K_La (min ⁻¹) (2.9)	K_La (min ⁻¹) (2.10)	τ^*K_La
4	8	5467	12,8	0,1049	0,0580	0,1314	2,420
5	10	5776	11,5	0,1049	0,1095	0,0980	0,964
3,8	8	5232	13,1	0,0833	0,0647	0,0923	2,569
5,7	11,7	5224	12,9	0,0814	0,1359	0,1034	1,918

Tendo em conta que o ozono é solúvel em água utilizam-se os valores de K_La obtidos em fase líquida para analisar os resultados obtidos. Conclui-se que a maior velocidade de transferência de massa ocorre no ensaio sem leito de esferas. No entanto, os resultados não podem ser só analisados em função do que se transfere por minuto, uma vez que também tem de se ter em conta que as

alturas de líquido são variáveis e que os tempos de contacto também são diferentes, apesar de quantidade de ozono fornecida por unidade de volume de solução ser semelhante em todos os ensaios. Assim, multiplicando o tempo de contacto pelo coeficiente de transferência de massa obtém-se um coeficiente que permite uma análise mais correcta dos resultados. Analisando este factor observa-se que a maior transferência de ozono para a fase líquida ocorre quando se utiliza o leito de esferas em cima e com maior tempo de contacto, provavelmente porque o tempo de contacto global também é maior. Por outro lado, comparando os ensaios com o mesmo tempo de contacto observa-se que o ensaio sem leito permite obter uma transferência de massa maior do que o ensaio com o leito de esferas em cima.

Os resultados obtidos permitem concluir que quando se utiliza o leito de esferas na parte inferior da coluna existe uma maior limitação à transferência de massa do ozono para a fase líquida, sendo por isso preferível utilizar o leito na parte superior da coluna.

Relativamente aos valores estimados na literatura [13-16] verifica-se que os valores obtidos são próximos destes. No entanto, deve-se salientar que o sistema utilizado para a realização dos ensaios não é muito eficiente, uma vez que a quantidade de ozono que se consegue dissolver em fase líquida é inferior a 50% do valor estimado para a concentração de equilíbrio de ozono, C_L^* . Farines et al [15] estimaram diferentes valores de K_La para a absorção de ozono através de um leito fixo de esferas de sílica com 0,5 m de altura para diferentes velocidades de gás e líquido. Para uma concentração de ozono à entrada de 111,9 g/m³ obtiveram valores de K_La entre 0,384 e 0,827 min⁻¹. Bin et al [14] estimaram valores para K_La entre 0,18 e 1,2 min⁻¹ para concentrações de ozono entre 8 e 60 g/m³. Num estudo mais recente Bin [16] estimou valores entre 0,0792 e 0,201 min⁻¹, que são próximos dos valores experimentais obtidos neste trabalho.

3 Resultados e Discussão

Neste capítulo, para diferentes soluções de corantes e efluentes têxteis são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de oxidação com ozono, os ensaios de adsorção em carvão activado e de oxidação com ozono na presença de carvão activado, fazendo uma comparação entre os resultados obtidos. Apresentam-se também os resultados dos ensaios onde se avaliou a dessorção dos compostos adsorvidos no carvão activado e a regeneração do carvão activado por acção do ozono. Os ensaios realizados tiveram como principal objectivo otimizar as condições operatórias.

3.1 Oxidação com ozono

As eficiências de remoção de cor e TOC e o consumo de ozono são os parâmetros mais importantes para avaliar o desempenho do processo de descoloração de efluentes em contínuo por ozonização. As eficiências de remoção de cor e TOC determinam a possibilidade de reutilização dos efluentes e o consumo de ozono determina os custos económicos.

Estes parâmetros são influenciados por factores tais como: tempo de contacto, quantidade de ozono fornecida, concentração de corante à entrada, pH e concentração de sais. Com o objectivo de estudar a influência destes factores foram realizados diferentes ensaios. Todos eles foram prolongados até se atingir o estado estacionário e a análise dos resultados obtidos foi realizada para valores do estado estacionário.

A dose de ozono aplicada foi calculada através da eq. (3.1):

$$O_3 \text{ fornecido (gO}_3 \text{ / m}^3 \text{ liquido)} = (C_{O_3,e} * Q_G) / Q_L \quad (3.1)$$

A remoção cor e TOC e o consumo de ozono, em estado estacionário, foram determinados através das seguintes equações:

$$R_{cor} (\%) = (C_{corante,e} - C_{corante,s}) / C_{corante,e} * 100 \quad (3.2)$$

$$R_{TOC} (\%) = (TOC_e - TOC_s) / TOC_e * 100 \quad (3.3)$$

$$O_3 \text{ consumido (gO}_3 \text{ / m}^3 \text{ liquido)} = (C_{O_3,e} - C_{O_3,s}) * Q_G / Q_L \quad (3.4)$$

Onde: $C_{corante}$ – concentração do corante (mg/L), TOC – carbono orgânico total (mg/L), C_{O_3} – concentração de ozono (g/m³), e, s – corresponde à entrada e à saída, respectivamente. Q_G – caudal de gás (cm³/min) e Q_L – caudal de líquido (cm³/min).

3.1.1 Degradação do corante ácido (C.I. acid blue 113) por oxidação com ozono

3.1.1.1 Influência da concentração de corante à entrada

A concentração de corante à entrada representa um papel importante na determinação económica do uso do ozono na descoloração. Diversos estudos [36, 83] têm demonstrado que o tempo requerido para a descoloração da solução é dependente da concentração de corante na alimentação, assim como o consumo de ozono.

A descoloração de soluções de corante com concentrações à entrada de 50, 80 e 100 mg/L, a pH 7, foi estudada utilizando-se uma quantidade fixa de ozono fornecida para todas as concentrações de corante estudadas, 40 g/m³, um caudal volumétrico de líquido de 10 cm³/min e de gás igual a 10 cm³/min.

Na Figura 3.1 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozônio à saída para as três concentrações de corante estudadas.

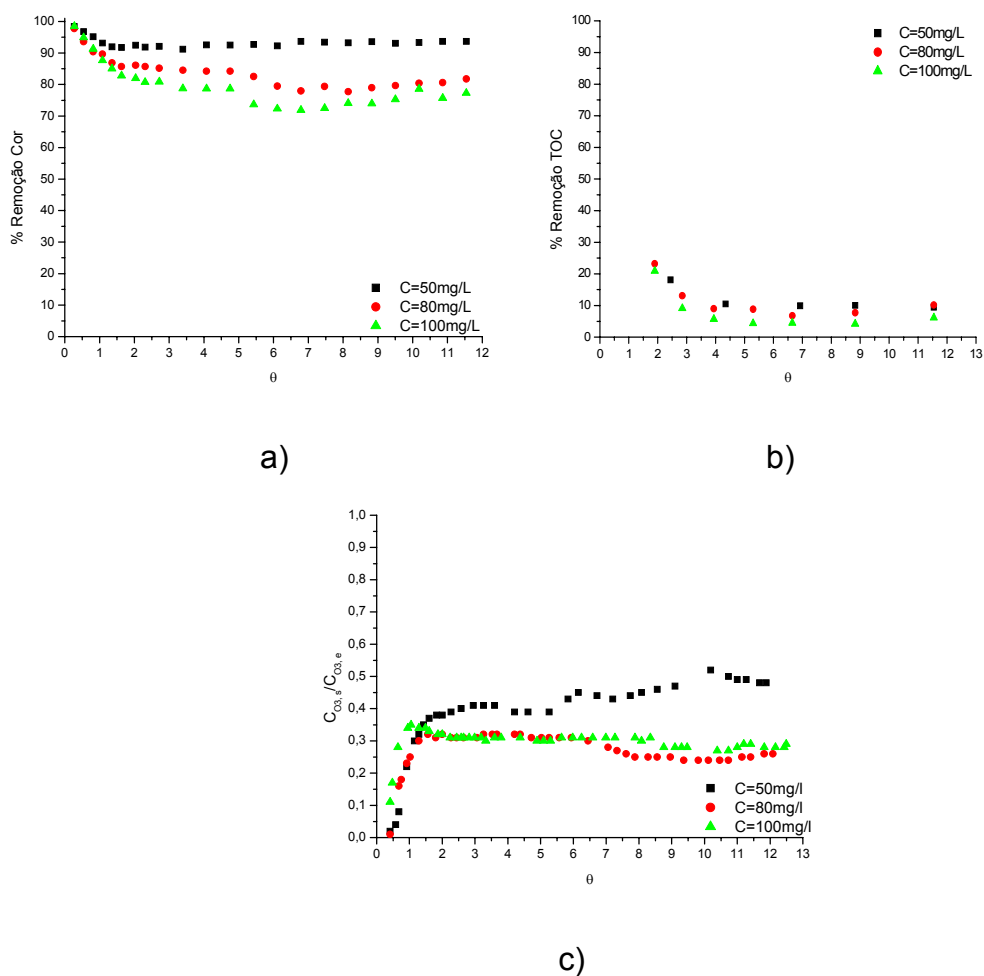


Figura 3.1 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozônio à saída durante a ozonização do corante ácido, variando a concentração à entrada de corante ($Q_L = 10\text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36\text{ min}$, $Q_G = 10\text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3,e} = 40\text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).

Os resultados obtidos em estado estacionário variando a concentração de corante apresentam-se na Figura 3.2.

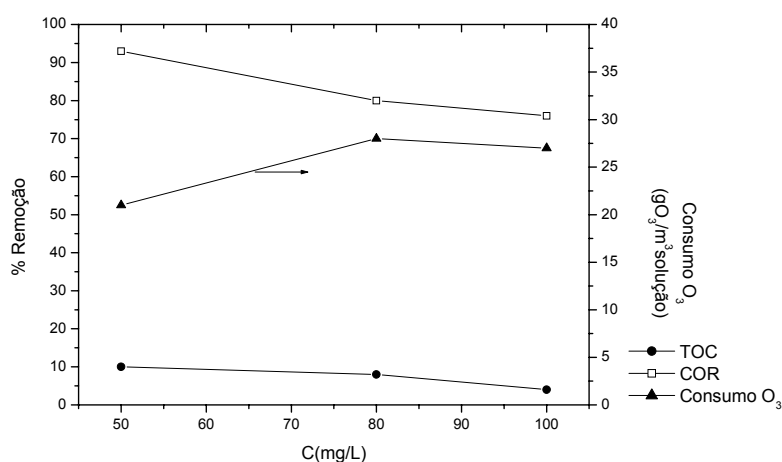


Figura 3.2 – Influência da concentração de corante à entrada na remoção de cor e TOC e no consumo de ozônio em estado estacionário na ozonização do corante ácido ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$).

Na Figura 3.2 observa-se que aumentando a concentração de corante a eficiência de remoção de cor e TOC diminui e que o consumo de ozônio em estado estacionário tem tendência para aumentar. Os resultados experimentais mostram que com o aumento da concentração de corante de 50 para 100 mg/L a eficiência de remoção de cor diminui de 93% para 76%, a remoção de TOC diminui de 10% para 4% e o consumo de ozônio aumenta de 21 para 27 $\text{gO}_3/\text{m}^3_{\text{solução}}$. Estes resultados podem ser explicados pelo aumento dos subprodutos originados pela oxidação do corante quando a concentração do corante aumenta, que irão consumir mais ozônio. Observou-se um grau de mineralização, por acção do ozono, muito baixa. Conclui-se que o ozono descolora soluções concentradas, mas para se obter eficiências de descoloração mais elevadas será necessário fornecer uma dose de ozônio mais elevada ou aumentar o tempo de contacto.

3.1.1.2 Influência da quantidade de ozônio fornecida

A determinação da quantidade de ozônio requerida para o tratamento de efluentes é essencial para a avaliação económica da utilização do ozônio, uma vez que este é um parâmetro importante no processo de ozonização. É evidente que o custo do tratamento aumenta com a dose de ozônio aplicada. Para avaliar a influência

deste parâmetro estudou-se a influência do caudal de líquido e de gás e a concentração de ozono fornecida.

3.1.1.2.1 Influência do caudal de líquido

As curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída para os três caudais de solução de corante estudados estão representadas na Figura 3.3.

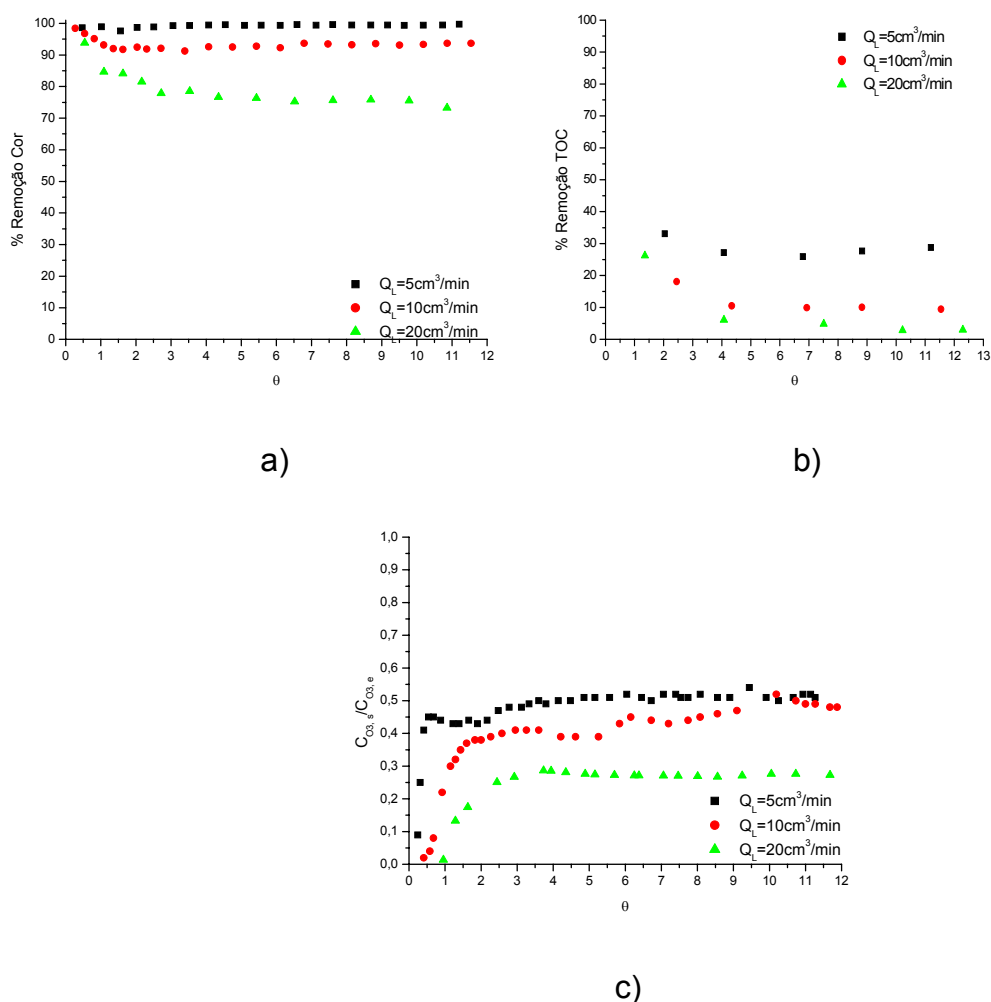


Figura 3.3 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando o caudal de líquido ($Q_G = 10$ cm³/min, $C_{\text{corante}, e} = 50$ mg/L, $C_{O_3, e} = 40$ g/m³, pH = 7).

Na Figura 3.4 apresentam-se os resultados obtidos em estado estacionário para os ensaios realizados, variando o caudal de líquido.

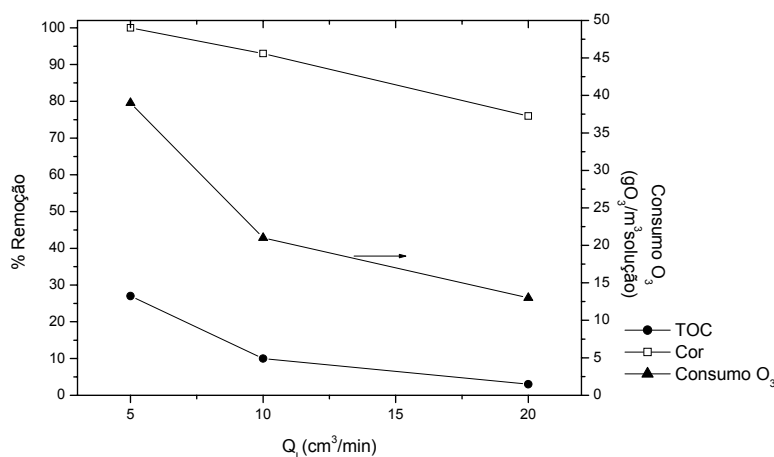


Figura 3.4 – Influência do caudal de líquido na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do corante ácido ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{corante},e} = 50 \text{ mg/L}$, $C_{O_3,e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).

Quando o caudal de líquido diminui, o tempo de contacto e a quantidade de ozono fornecida por unidade de volume aumentam. Observa-se, em estado estacionário, que a descoloração e a remoção de TOC da solução são mais elevadas para o menor caudal estudado. Apesar de se verificar uma elevada descoloração da solução verifica-se que a mineralização por acção do ozono é relativamente baixa. Obtiveram-se eficiências de descoloração de 100, 93 e 76% e de remoção de TOC de 27, 10 e 3%, em estado estacionário, para os caudais de 5, 10 e 20 cm^3/min , respectivamente. Observa-se que o consumo de ozono por unidade de volume de solução de corante é mais elevado para o menor caudal de líquido.

3.1.1.2.2 Influência da concentração de ozono à entrada do reactor

Na Figura 3.5 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída para as quatro concentrações de ozono estudadas.

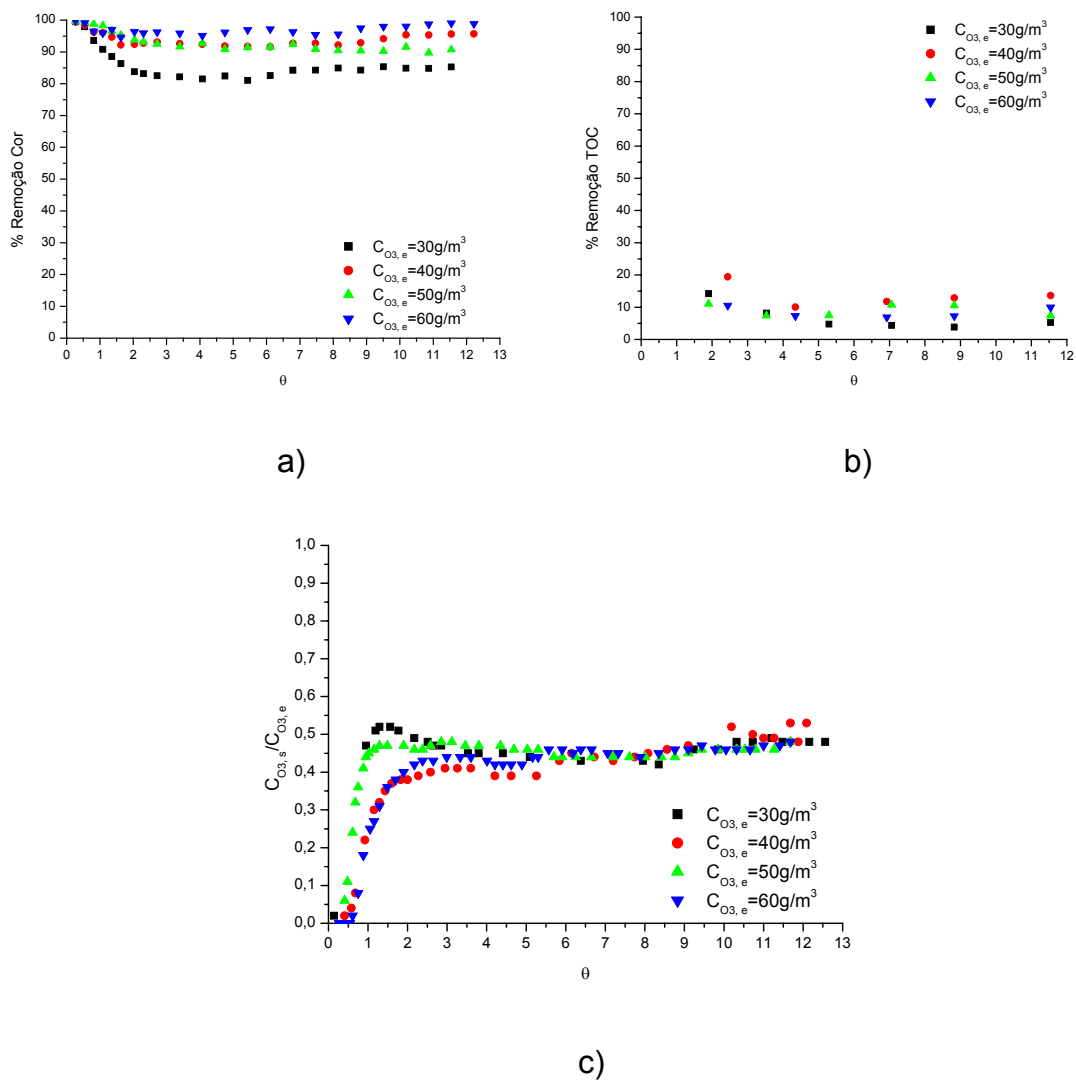


Figura 3.5 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozônio à saída durante a ozonização do corante ácido, variando a concentração de ozônio à entrada ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante},e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 7$).

Os resultados obtidos em estado estacionário variando a concentração de ozônio apresentam-se na Figura 3.6.

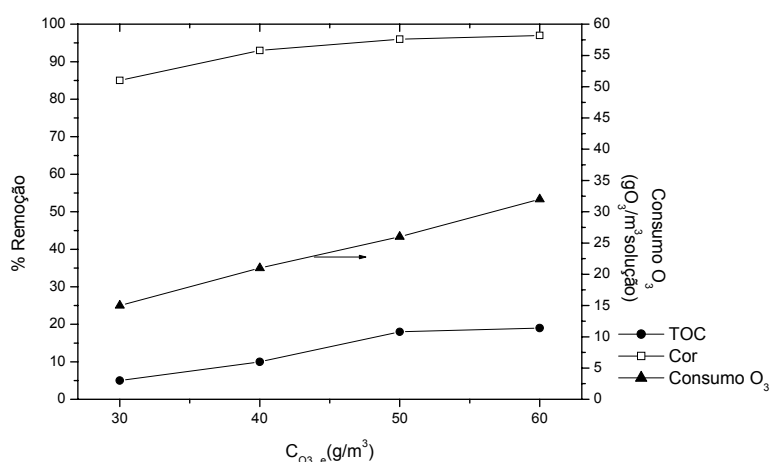


Figura 3.6 – Influência da concentração de ozono na remoção de cor e TOC e no consumo de ozônio em estado estacionário na ozonização do corante ácido.

Observa-se que aumentando a concentração inicial de ozônio a descoloração e a remoção de TOC da solução em estado estacionário aumentam, porque a quantidade de ozônio fornecida por unidade de volume de solução de corante também aumenta. Obtiveram-se eficiências de descoloração entre 85 e 97% e entre 5 e 19% de remoção de TOC para as concentrações estudadas (30 – 60 g/m³). Observa-se que o consumo de ozônio por unidade de volume de solução de corante aumenta com o aumento da quantidade fornecida de ozônio; no entanto, a fração de ozônio não utilizado ($C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$) é próxima para todos as concentrações estudadas (0,45 - 0,48), indicando que o ozônio está sempre em excesso.

3.1.1.2.3 Influência do caudal de gás

As curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozônio à saída para os três caudais de gás estudados estão representadas na Figura 3.7.

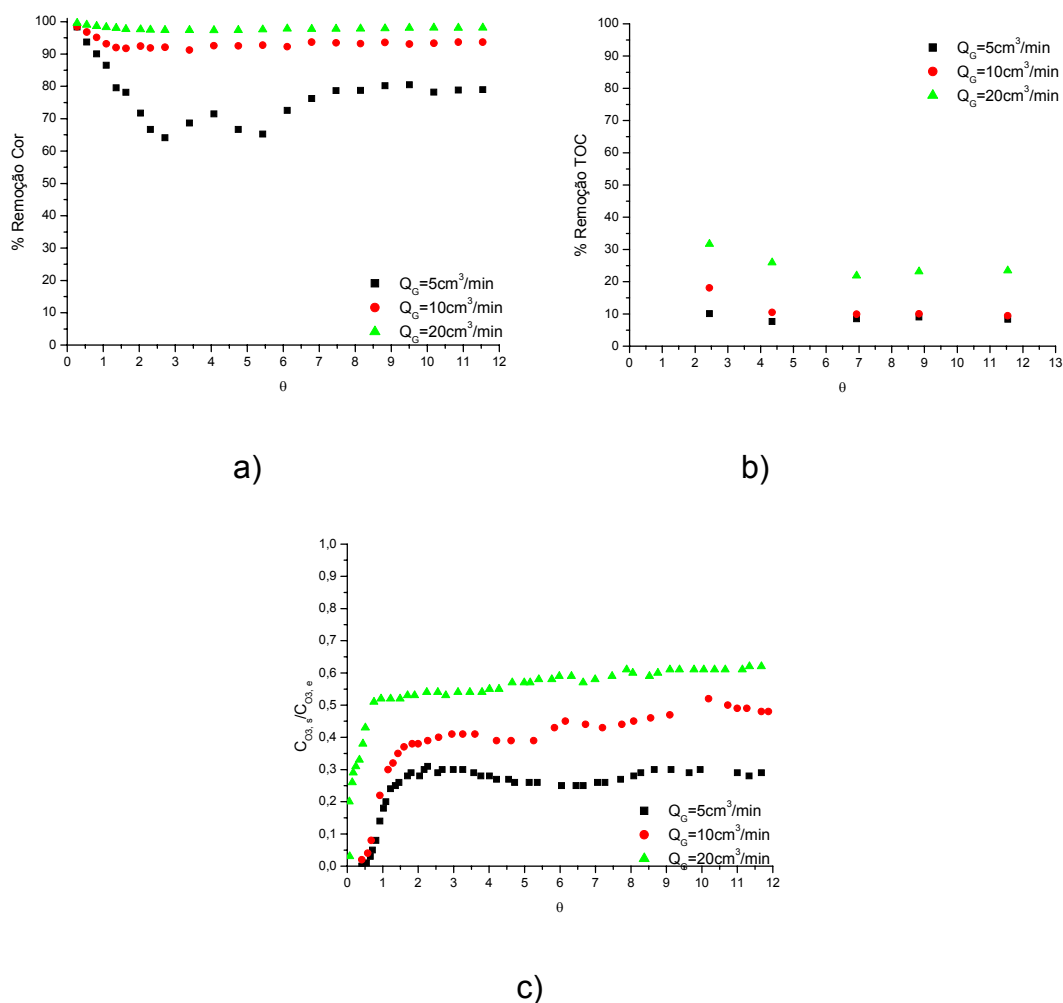


Figura 3.7 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando o caudal de gás ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).

Os resultados obtidos em estado estacionário para os ensaios realizados, variando o caudal de gás, apresentam-se na Figura 3.8.

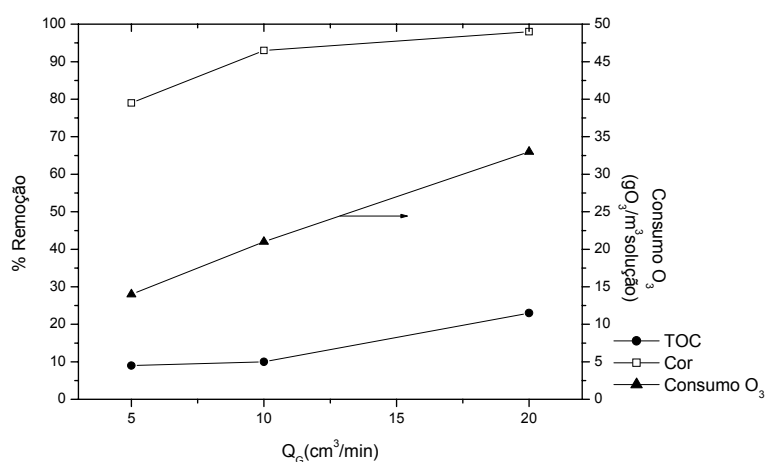


Figura 3.8 – Influência do caudal de gás na remoção de cor e TOC e no consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do corante ácido.

Variando o caudal de gás varia-se também o tempo de contacto do gás com o líquido. Quanto maior for o caudal de gás, maior é a quantidade de ozono fornecida por unidade de volume. Os valores mais elevados de descoloração e de remoção de TOC da solução em estado estacionário foram observados para o maior caudal de gás estudado. Apesar de se verificar uma elevada descoloração da solução, entre 79 e 98%, verifica-se que a mineralização por acção do ozono é relativamente baixa, variando entre 9 e 23%. Observa-se que o consumo de ozono por unidade de volume de solução de corante é mais elevado para o maior caudal.

3.1.1.2.4 Comparação dos resultados obtidos em função da quantidade de ozono fornecida

Na Figura 3.9 relaciona-se a remoção de cor e TOC e o consumo de ozono com a quantidade de ozono fornecida, para os diferentes parâmetros estudados (caudal de líquido e gás e concentração de ozono).

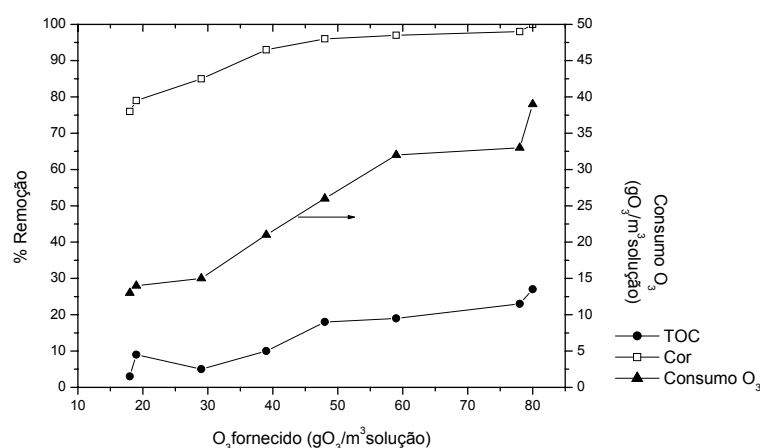


Figura 3.9 – Influência da quantidade de ozono fornecida na remoção de cor e TOC e no consumo de ozônio em estado estacionário na ozonização do corante ácido.

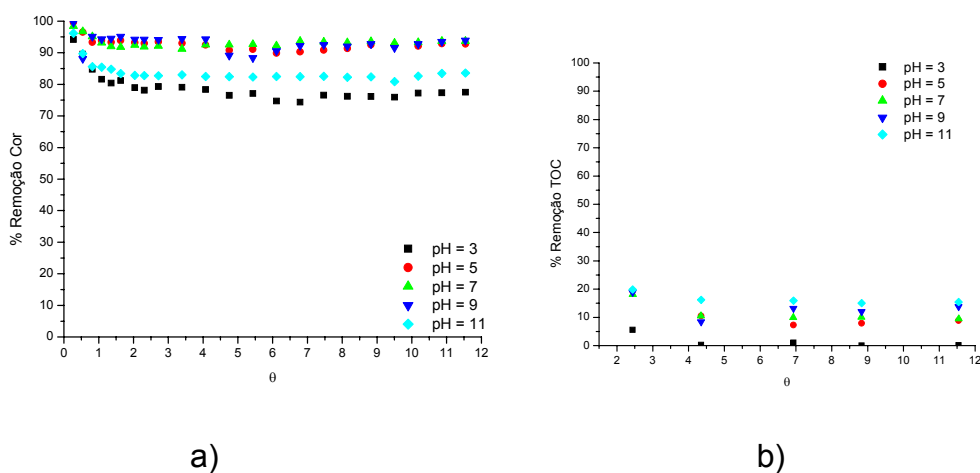
Observa-se que o grau de mineralização por oxidação com ozono é muito baixo relativamente ao grau de descoloração obtido, o que está de acordo com a literatura [34, 36]. Isto pode ser explicado pela rápida destruição dos grupos cromóforos, responsáveis pela cor, e pelo facto de os subprodutos resultantes da oxidação serem muito difíceis de mineralizar. A eficiência de remoção aumenta com o aumento da quantidade de ozono fornecida; no entanto, verifica-se que a partir de 50 gO₃/m³_{solução} (que corresponde a um consumo de cerca de 25 gO₃/m³_{solução}), aumentando a quantidade fornecida apenas ocorre um efeito marginal na eficiência de remoção. Observa-se também que o consumo de ozono por volume de solução aumenta com o aumento da quantidade de ozono fornecida. Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, a eficiência de utilização de ozono não é muito elevada, sendo a fracção de ozono não utilizado ($C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$) cerca de 0,5 para a maioria dos ensaios realizados. Esta fracção aumenta ligeiramente quando a dose de ozono aplicada aumenta. Os resultados obtidos demonstram claramente que a maior eficiência em termos de consumo de ozono é obtida para a menor dose de ozono aplicada. Resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura [83, 84].

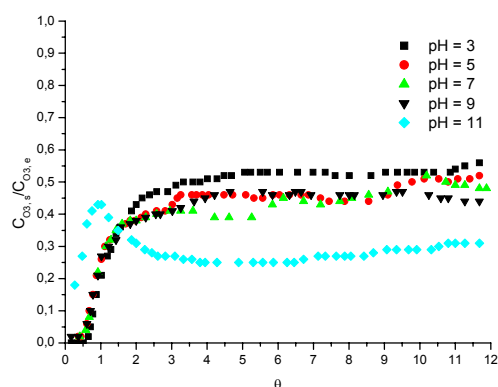
3.1.1.3 Influência do pH da solução de corante

Diversos investigadores observaram que o pH da solução afecta a decomposição do ozono [19, 22]. Os radicais hidroxilo são formados a partir da decomposição do ozono a valores de pH elevados, enquanto que o ozono molecular permanece como principal oxidante a baixos valores de pH. A eficiência de descoloração é favorecida pelo ataque directo do ozono, a baixos valores de pH, uma vez que o ozono molecular é selectivo para a destruição dos grupos cromóforos. Os radicais livres têm maior potencial de oxidação e são menos selectivos do que o ozono molecular, conduzindo a uma diminuição da descoloração e a um aumento da mineralização para valores de pH elevados. A oxidação directa é mais selectiva e predomina em condições ácidas, enquanto que a oxidação por radicais é menos selectiva e predomina em condições básicas [19, 22, 36].

Para avaliar o efeito do valor do pH da solução foram realizados ensaios com soluções de corante com a mesma concentração à entrada a vários pH. No decorrer dos ensaios realizados observou-se que o valor de pH diminuía ao longo tempo, até atingir um estado estacionário, indicando a geração de subprodutos de natureza ácida resultantes da oxidação por ozono. Para garantir que o pH da solução não se alterava com o decorrer do tempo realizaram-se também ensaios com soluções tampão.

Na Figura 3.10 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída para os diferentes pH iniciais das soluções de corante estudadas.

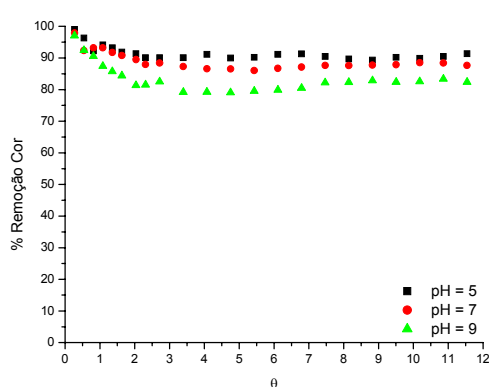




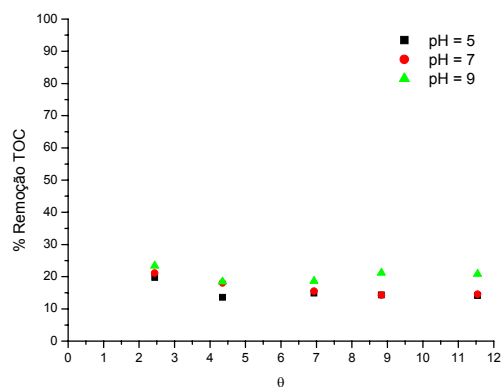
c)

Figura 3.10 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozônio à saída durante a ozonização do corante ácido, variando o pH da solução de corante ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$).

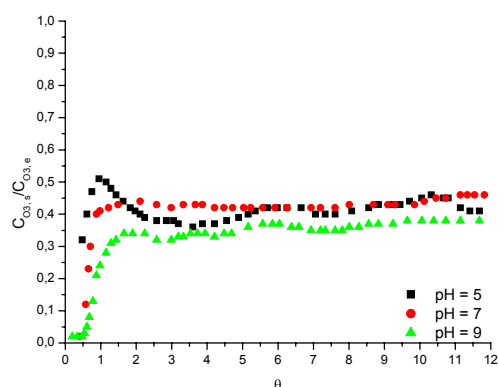
As curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozônio à saída da coluna para os três pH de solução de corante estudados, utilizando soluções tampão estão representadas na Figura 3.11



a)



b)



c)

Figura 3.11 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozônio à saída durante a ozonização do corante ácido, variando o pH da solução de corante, utilizando solução tampão ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$).

3.1.1.3.1 Comparação dos resultados obtidos com e sem solução tampão

Na Figura 3.12 apresenta-se a comparação dos resultados obtidos em estado estacionário para os ensaios realizados, variando o pH inicial da solução de corante.

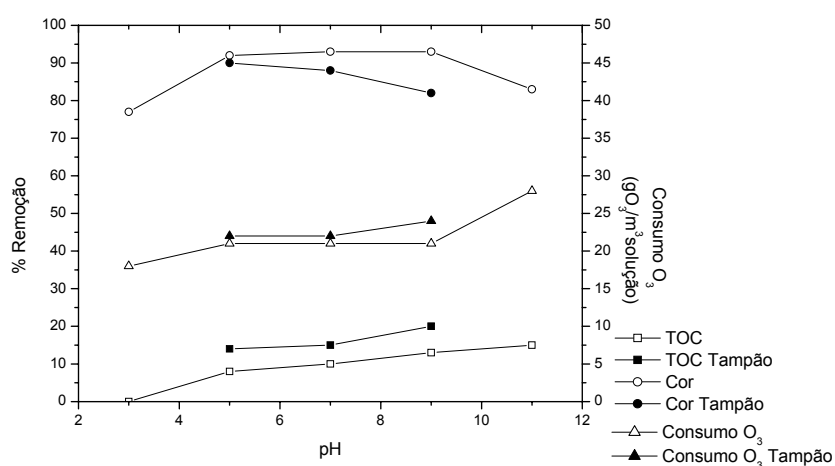


Figura 3.12 – Influência do pH na remoção de cor e TOC e no consumo de ozônio em estado estacionário durante a ozonização do corante ácido ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$).

A Figura 3.12 mostra os resultados obtidos de remoção de cor e TOC e consumo de ozono durante a ozonização da solução do corante ácido com a mesma concentração na alimentação e com pH entre 3 e 11. Conclui-se que o pH afecta a eficiência de descoloração das soluções. Quando se usam soluções de corante preparadas com soluções tampão obtém-se uma remoção de cor inferior à obtida nas soluções preparadas sem solução tampão. As soluções sem tampão com pH inicial entre 5 e 9 não apresentam uma diferença significativa na eficiência de descoloração e o valor obtido é idêntico ao observado para a solução tamponada a pH 5. Isto é explicado pelo facto de nas soluções com tampão o pH final ser próximo do inicial e nas soluções com pH inicial de 5, 7 e 9 sem tampão o pH final ser praticamente igual para todas (4 - 5). Nestas condições, as reacções directas do ozono molecular (significativas em meio ácido), prevalecem, conduzindo a descolorações mais elevadas das soluções, o que está de acordo com os resultados obtidos. A eficiência de descoloração é de 92, 93 e 93% nas soluções sem tampão e de 90, 88 e 82% nas soluções com tampão com pH 5, 7 e 9, respectivamente. Observa-se também que a remoção de TOC aumenta com o aumento de pH e são ligeiramente maiores para soluções com tampão quando comparadas com as soluções sem tampão. A diferença nas eficiências de remoção a pH elevado pode ser atribuída à maior fracção de ozono que é decomposto para gerar radicais livres. Os radicais livres têm maior potencial de oxidação do que o ozono molecular e atacam mais vigorosamente as moléculas de corantes e intermediários do que o ozono molecular, resultando uma mineralização superior da solução.

Observa-se que as eficiências de remoção de cor mais baixas são obtidas para pH inicial de 3 e 11 (77 e 83%, respectivamente). Este facto deve estar associado com o consumo de ozono que apresenta o valor mais baixo para pH 3. Para pH 11, observou-se a maior mineralização e uma diminuição da descoloração como resultado da decomposição do ozono em radicais hidroxilo, que são menos selectivos mas tem maior potencial de oxidação. A pH 3 não há remoção de TOC, o que confirma, que a este pH, praticamente não se formam radicais hidroxilo.

O consumo de ozono é praticamente igual em todos os ensaios realizados. No entanto, as soluções com pH 11 e pH 9 com tampão são as que apresentam

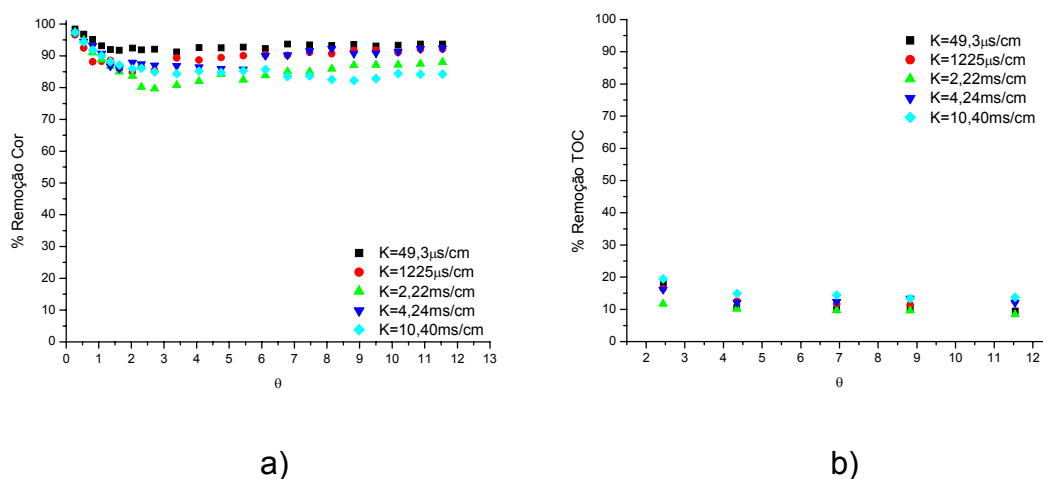
maior consumo de ozono, provavelmente porque a decomposição de ozono é mais elevada em meio básico.

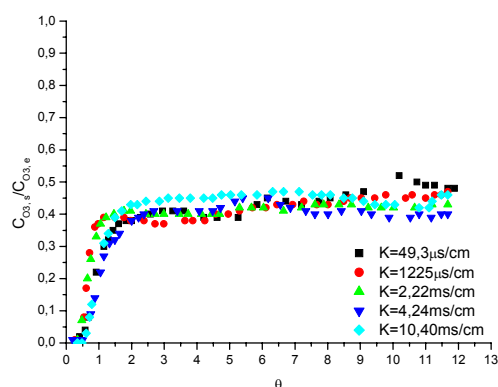
Diversos investigadores [19, 36, 83, 85] observaram que o pH tem influência na eficiência de remoção de cor, no entanto, outros demonstraram que a descoloração de soluções de corantes é independente do pH entre 4 e 9 [86]. A razão para esta contradição pode ser explicada pelo facto de alguns investigadores utilizarem soluções tampão para controlar o pH e outros apenas ajustarem o pH inicial com uma solução de ácido ou base. Neste estudo, conclui-se que o pH tem efeito na eficiência de descoloração na ozonização de soluções de corantes se a solução for tamponada para manter o pH inicial.

3.1.1.4 Influência da condutividade da solução de corante

Para avaliar a influência da condutividade da solução, prepararam-se soluções com condutividade entre 0,0493 (original) e 10,4 mS/cm adicionando diferentes quantidades (0 – 5 g/L) de cloreto de sódio na solução de corante, a pH neutro. Durante a realização dos ensaios observou-se que o valor da condutividade na corrente líquida de saída não se alterava ao longo do tempo.

As curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída para as soluções de corante estudadas com diferentes condutividades estão representadas na Figura 3.13.





c)

Figura 3.13 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando a condutividade da solução de corante ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).

Na Figura 3.14 apresenta-se a comparação dos resultados obtidos em estado estacionário para os ensaios realizados, variando a quantidade de sal da solução de corante.

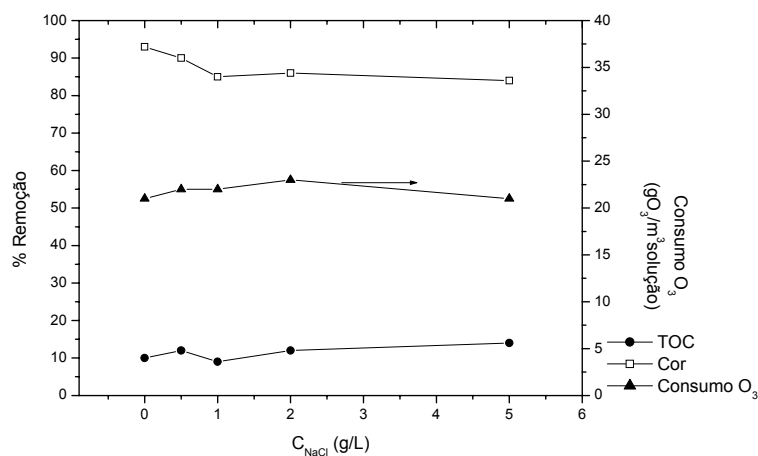


Figura 3.14 – Influência da condutividade na remoção de cor e TOC e no consumo de ozônio em estado estacionário na ozonização do corante ácido.

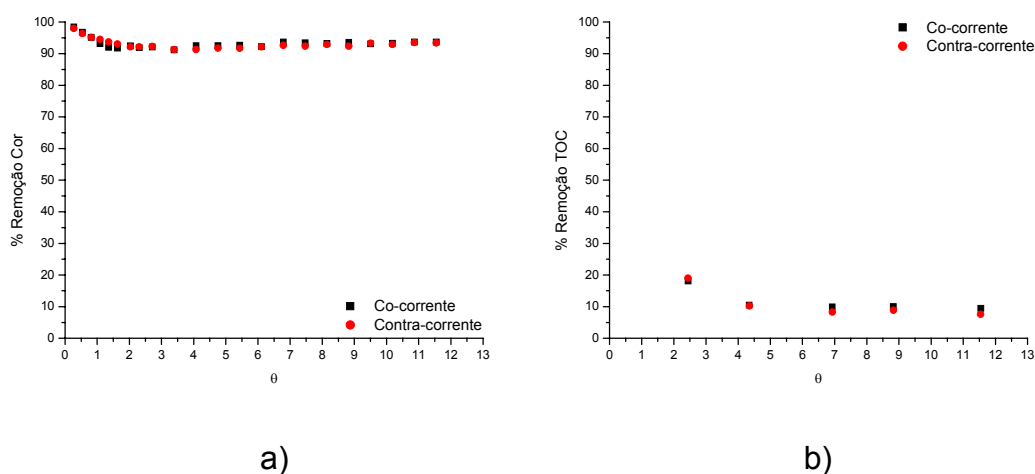
Observa-se que a presença de sal na solução de corante tem um efeito negativo na descoloração da solução, mas este efeito não é proporcional ao aumento da

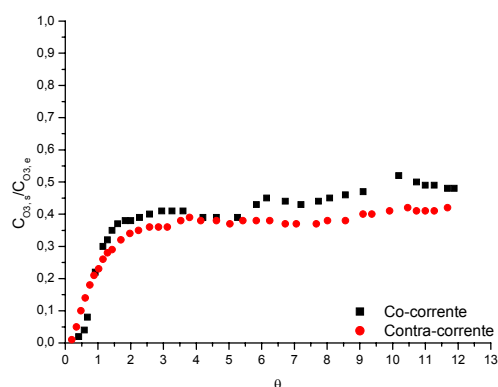
concentração de sal. As eficiências de descoloração diminuíram entre 93 e 84%, sendo o pior resultado obtido para a maior quantidade de sal. No entanto, a presença de sal tem um efeito positivo na remoção de TOC, mas este também não é proporcional ao aumento de sal na solução. Não há uma alteração significativa do consumo de ozono. Muthukumar e Selvakumar [87] num estudo em reactor fechado reportaram que a presença de sais em solução afecta o tempo necessário para a completa descoloração da solução. Quanto maior a concentração de sal na solução de corante maior é o tempo necessário para a descoloração da solução. Os resultados obtidos estão de acordo com estas conclusões. Assim, para obter eficiências de remoção de cor mais elevadas seria necessário aumentar o tempo de contacto da solução de corante durante a ozonização da solução.

3.1.1.5 Influência do caudal de líquido em contracorrente

Para avaliar a influência do funcionamento em contracorrente utilizaram-se as mesmas condições operatórias, alterando-se apenas o sentido do caudal de líquido. Neste ensaio a corrente de líquido foi introduzida pela parte superior da coluna, mantendo-se a introdução da corrente gasosa pela parte inferior.

As curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída para as duas condições operatórias estudadas estão representadas na Figura 3.15.





c)

Figura 3.15 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a ozonização do corante ácido, variando a direcção do caudal de líquido ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).

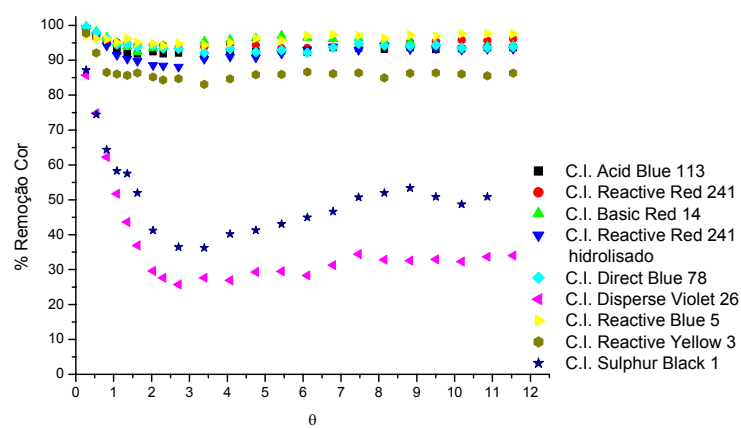
Analisando os resultados obtidos verifica-se que não existe uma diferença significativa, tendo-se concluído que nestas condições experimentais o sentido do líquido não influencia a degradação do corante.

3.1.2 Degradação de corantes de diferentes classes por oxidação com ozono

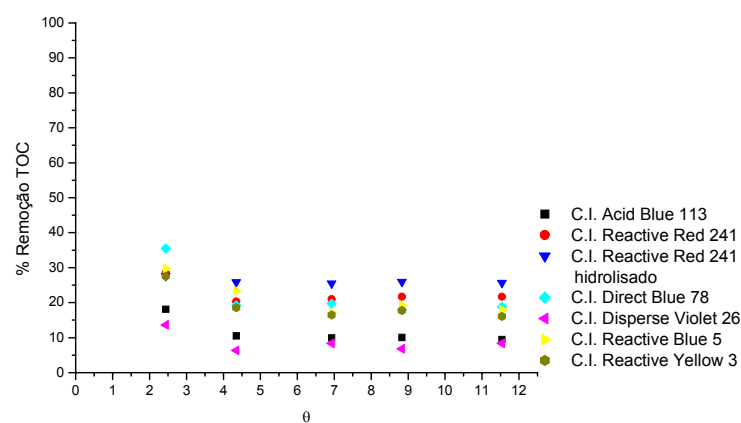
A classificação dos corantes têxteis é feita em função da sua estrutura química ou aplicação. Neste trabalho procurou-se trabalhar com corantes de diferentes estruturas químicas, pertencentes às classes mais representativas em termos de aplicação na indústria têxtil nacional. Todos os corantes seleccionados são utilizados nos processos de tingimento de fibras têxteis.

Estudou-se a degradação de diferentes corantes por oxidação com ozono, realizando os ensaios nas mesmas condições operatórias variando-se apenas o tipo de corante.

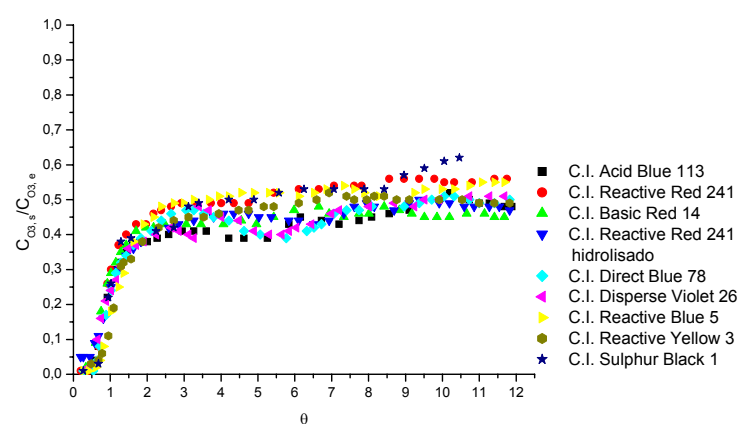
As curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída da coluna para os diferentes de corantes estudados estão representadas na Figura 3.16.



a)



b)



c)

Figura 3.16 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída durante a oxidação dos diferentes corantes com ozono ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7$).

Os resultados obtidos em estado estacionário para os diferentes corantes estudados são apresentados na Figura 3.17.

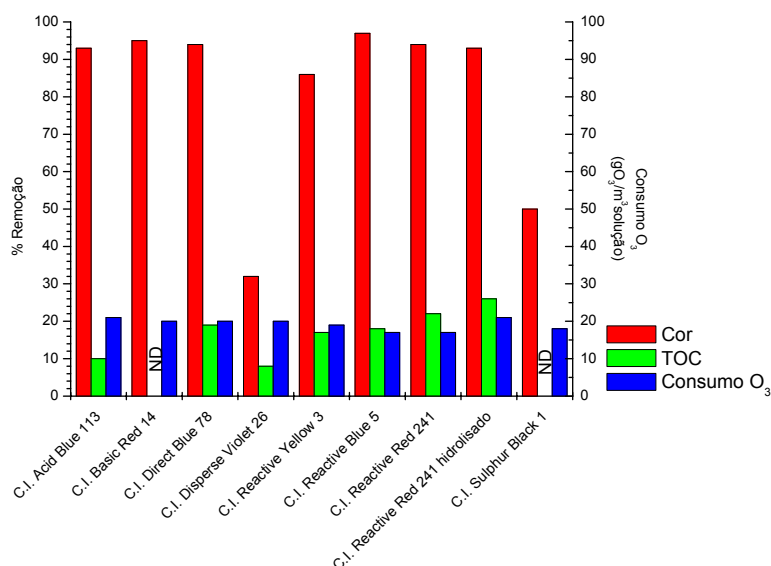


Figura 3.17 – Remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na oxidação com ozono dos corantes estudados (ND – não determinado).

Observando os resultados apresentados na Figura 3.17, conclui-se que a maioria dos corantes estudados são degradados pelo ozono. Todos apresentam uma eficiência de remoção de cor superior a 86%, com exceção dos corantes C.I. Disperse Violet 26 e C.I. Sulphur Black 1 que apresentam eficiências de descoloração de 32% e 50%, respectivamente.

Como se verificou que a eficiência de descoloração do corante C.I. Disperse Violet 26 era muito baixa, foram realizados novos ensaios, em que se aumentou a quantidade de ozono fornecida (ensaios não apresentados). Observou-se que aumentando a concentração de ozono para 80 g/m³ e para 110 g/m³ a eficiência de descoloração obtida aumentava para 50% e 71%, respectivamente, mas a percentagem de remoção de TOC manteve-se nos 8% em todas as condições. Estes resultados demonstram claramente que é necessário fornecer uma maior quantidade de ozono para aumentar a eficiência de descoloração das soluções com corantes mais resistentes à degradação com ozono.

Para todos os corantes estudados, o grau de mineralização é baixo quando comparado com a descoloração, sendo os corantes reactivos e os directos os que apresentam maiores valores de mineralização.

Comparando os resultados obtidos para o C.I. Reactive Red 241, é visível que quando está hidrolisado apresenta maior grau de mineralização e menor descoloração. Este facto deve estar relacionado com a presença de sal e com o pH da solução. Como já foi referido anteriormente a presença de sal tem um efeito positivo na remoção de TOC e um efeito negativo na descoloração. Por outro lado, quando o corante está hidrolisado o pH final é próximo de 7 e quando não está hidrolisado o pH final é 3,9, e, como explicado anteriormente, o aumento do pH aumenta a mineralização e diminui a descoloração da solução.

Comparando os corantes reactivos observa-se que o C.I. Reactive Blue 5 é o que apresenta maior descoloração (97%) e o C.I. Reactive Yellow 3 a mais baixa (86%). O que apresenta maior grau de mineralização é o C.I. Reactive Red 241.

3.1.3 Degradação de um efluente real por oxidação com ozono

Com o objectivo de avaliar a aplicabilidade prática deste processo foi estudada a ozonização de um efluente têxtil real, como tratamento terciário. O efluente tratado por ozonização foi submetido previamente a dois tipos de tratamentos biológicos distintos com o objectivo de remover a matéria orgânica: ER1 – efluente têxtil bruto tratado biologicamente num reactor airlift piloto; ER2 – mistura de 50% do efluente têxtil bruto com 50% do efluente têxtil bruto previamente tratado num digestor anaeróbio piloto, mistura essa posteriormente tratada num reactor airlift piloto. O tratamento biológico diminui substancialmente a matéria orgânica mas o efluente resultante ainda apresenta coloração.

Os parâmetros das amostras recolhidas após os tratamentos biológicos são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após os tratamentos biológicos.

	ER1	ER2
pH	7,6	8,4
Condutividade (mS/cm)	2,8	3,5
CQO (mg/L)	205	162
TOC (mg/L)	88	56
α (254) (m^{-1})	1835	1505
α (436) (m^{-1})	235	142
α (525) (m^{-1})	183	115
α (620) (m^{-1})	129	65

α (λ) – coeficiente de absorção espectral (absorção por unidade de percurso óptico) de acordo com a norma ISO7887:1994.

3.1.3.1 Influência da quantidade de ozono fornecida

Estudou-se a influência da quantidade de ozono fornecida da mesma forma que foi estudada para o corante ácido, ou seja, através da avaliação da influência da concentração de ozono e do caudal de líquido.

3.1.3.1.1 Influência da concentração de ozono à entrada

Na Figura 3.18 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor, de evolução de ozono à saída, de remoção de matéria orgânica aromática e de remoção de TOC para as três concentrações de ozono à entrada estudadas, utilizadas na degradação do efluente ER1.

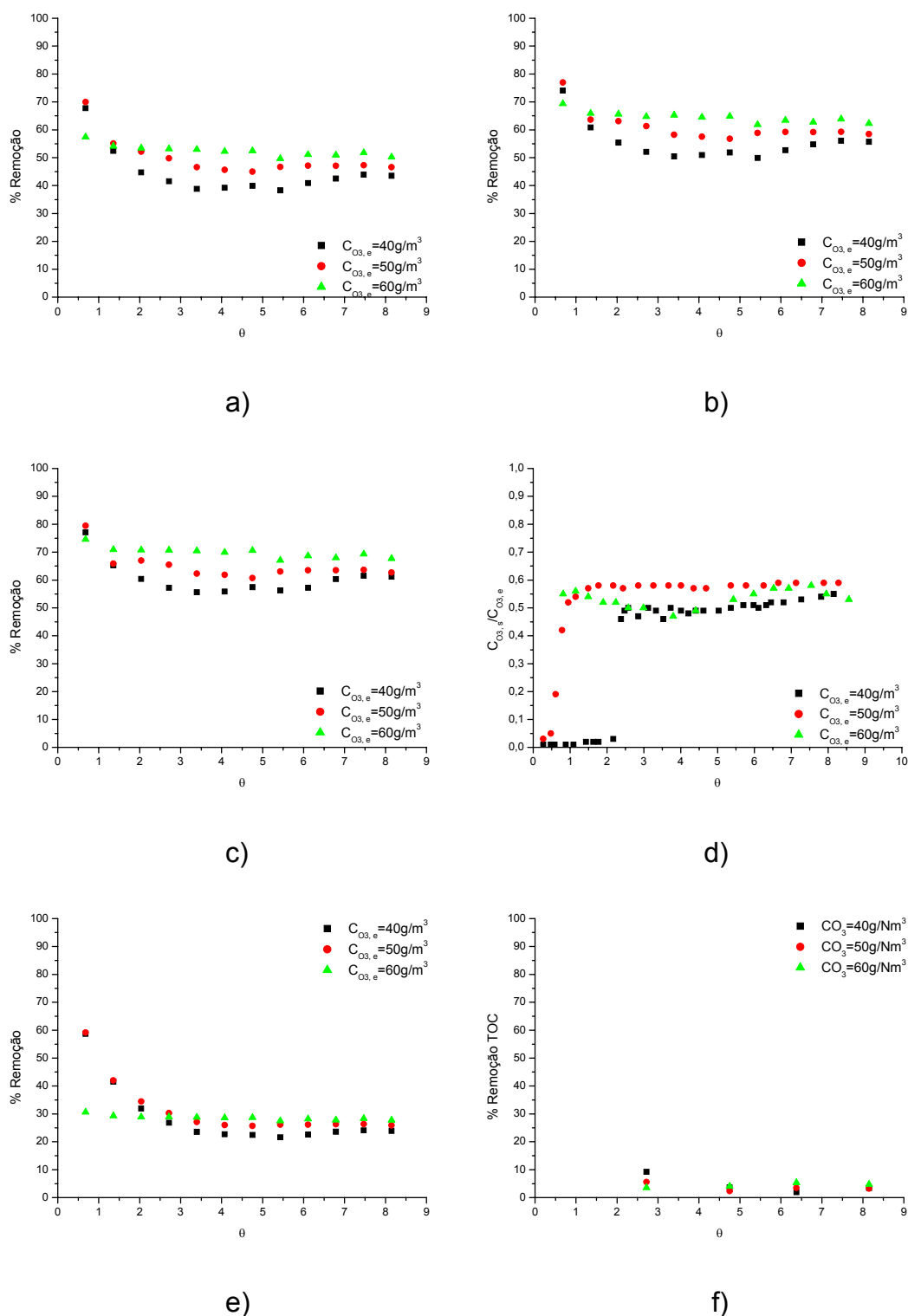


Figura 3.18 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozônio à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e f) remoção de TOC durante ozonização do efluente ER1, variando a concentração de ozônio à entrada ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 7,6$).

Os resultados obtidos em estado estacionário para os ensaios realizados com o efluente ER1, variando a concentração de ozono à entrada, estão representados na Figura 3.19.

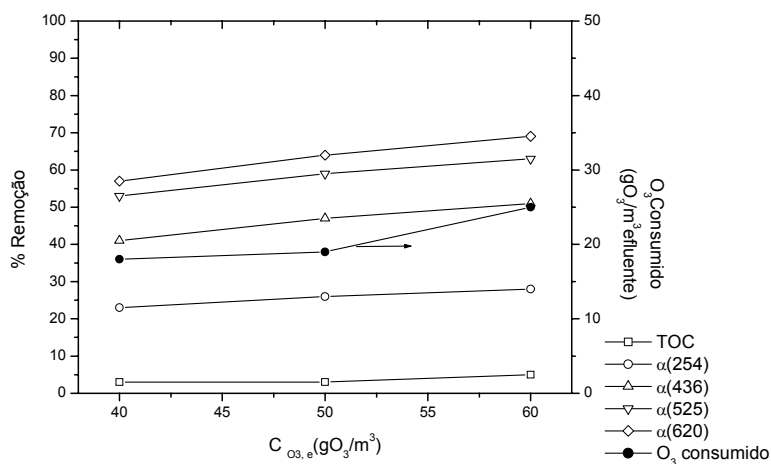


Figura 3.19 – Influência da concentração de ozono à entrada na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER1.

Observa-se que aumentando a concentração de ozono a descoloração, a remoção de TOC da solução e o consumo de ozono em estado estacionário aumentam. No entanto, o grau de mineralização observado é muito baixo e a percentagem de remoção de matéria orgânica aromática, estimada a 254 nm, é bastante mais elevada do que a remoção de TOC obtida. As eficiências de descoloração dependem do comprimento de onda; observa-se que a descoloração mais elevada é obtida para o comprimento de onda de 620 nm.

Na Figura 3.20 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor, de evolução de ozono à saída, de remoção de matéria orgânica aromática e TOC para as três concentrações de ozono à entrada estudadas, na ozonização do efluente ER2.

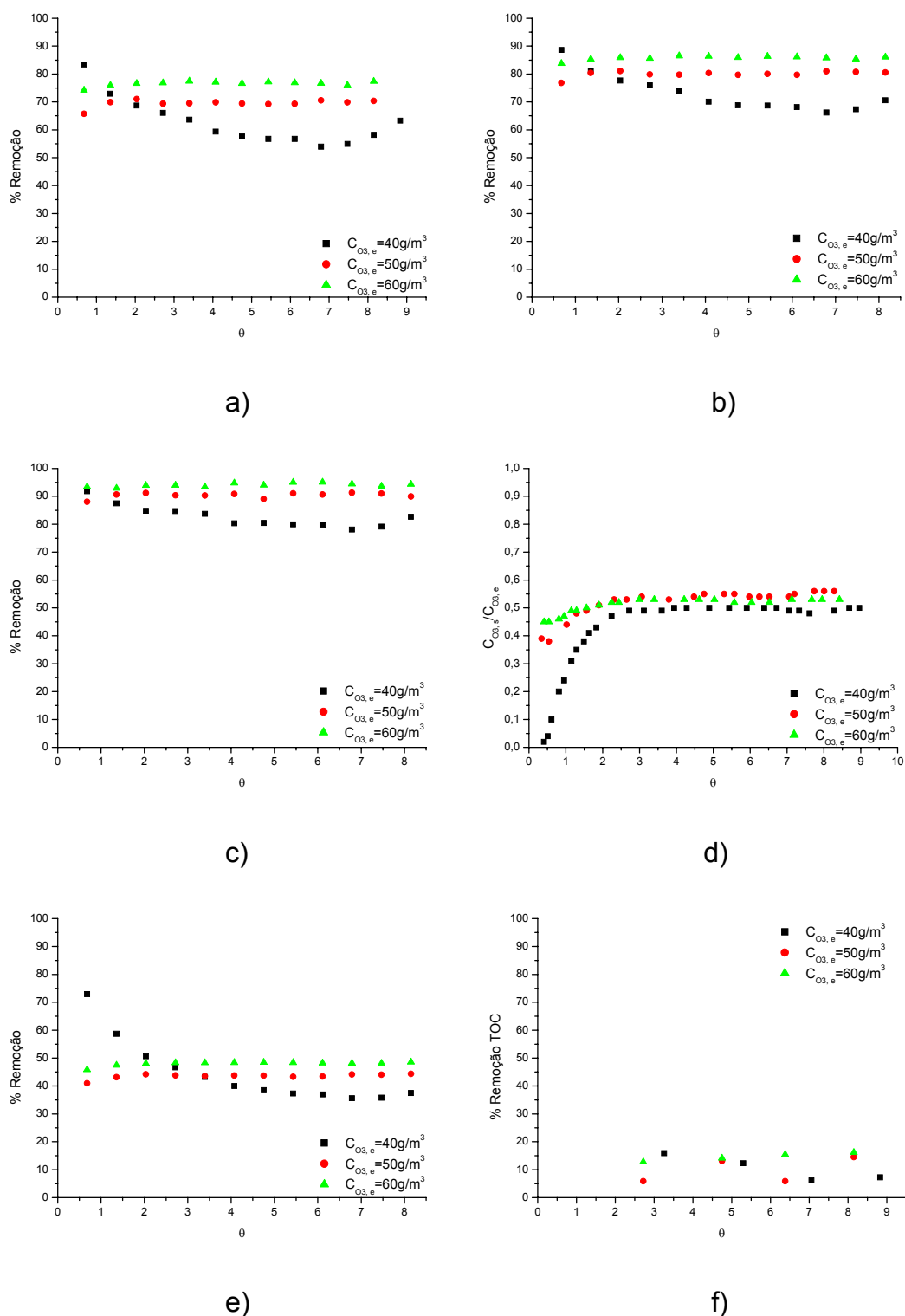


Figura 3.20 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozônio à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254 \text{ nm}$ e f) remoção de TOC durante ozonização do efluente ER2, variando a concentração de ozônio à entrada ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 8,4$).

Na Figura 3.21 apresentam-se os resultados obtidos em estado estacionário para os ensaios realizados com o efluente ER2, variando a concentração de ozono à entrada.

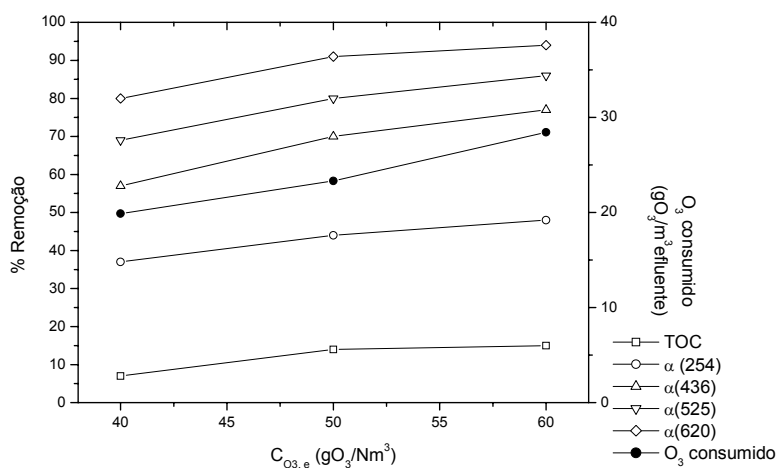
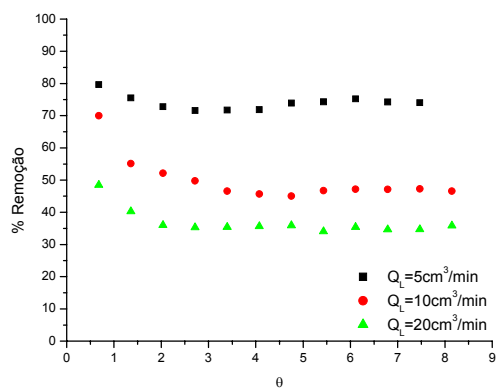


Figura 3.21 – Influência da concentração de ozono à entrada na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER2.

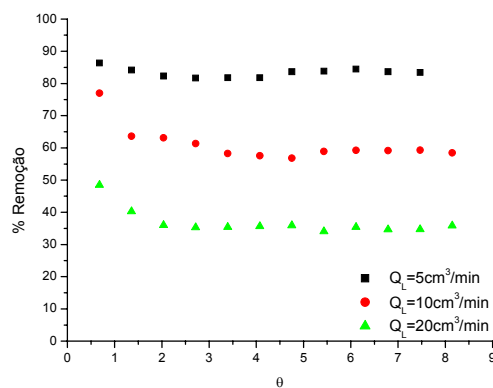
Analisando os resultados obtidos, em estado estacionário, verifica-se que a descoloração, a remoção de TOC da solução e o consumo de ozono aumentam com o aumento da concentração de ozono à entrada. A descoloração é mais elevada para comprimento de onda de 620 nm. O grau de mineralização é baixo e verifica-se que a percentagem de remoção de matéria orgânica aromática, estimada a 254 nm, é mais elevada do que a obtida na remoção de TOC. Relativamente ao consumo de ozono, observando as curvas de $C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$ (Figura 3.20 d)), verifica-se que este valor é aproximadamente igual para os diferentes ensaios realizados, mas o consumo de ozono por unidade de volume de solução aumenta com o aumento da concentração de ozono.

3.1.3.1.2 Influência do caudal de líquido

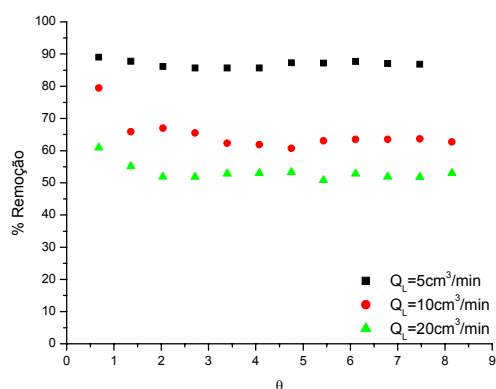
Na Figura 3.22 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozônio à saída para os três caudais de efluente ER1 estudados.



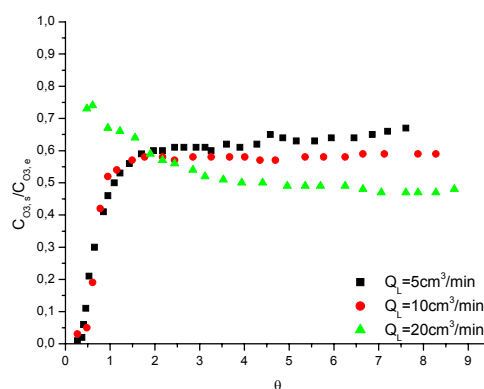
a)



b)



c)



d)

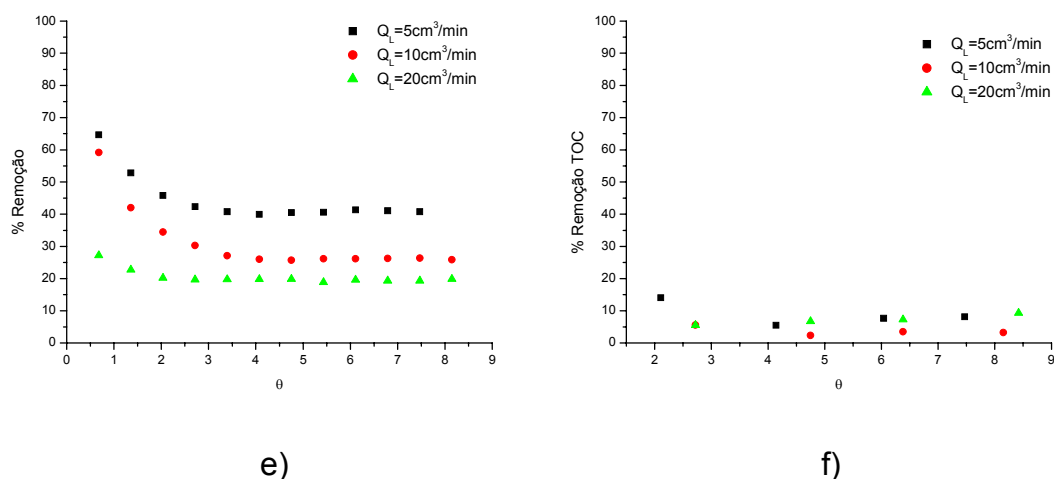


Figura 3.22 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254 \text{ nm}$ e f) remoção de TOC durante a ozonização do efluente ER1, variando o caudal do efluente ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 7,6$).

Os resultados obtidos em estado estacionário para os ensaios realizados, variando o caudal de efluente ER1 apresentam-se na Figura 3.23.

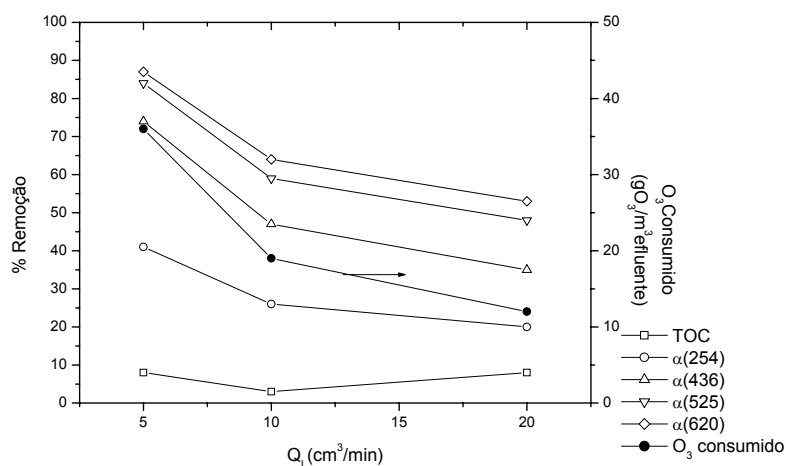


Figura 3.23 – Influência do caudal de efluente na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER1.

Observa-se, em estado estacionário, que a descoloração, a remoção de TOC e o consumo de ozono por unidade de volume de solução são mais elevados para o menor caudal estudado.

As curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozônio para os três caudais de efluente ER2 estudados estão representadas na Figura 3.24.

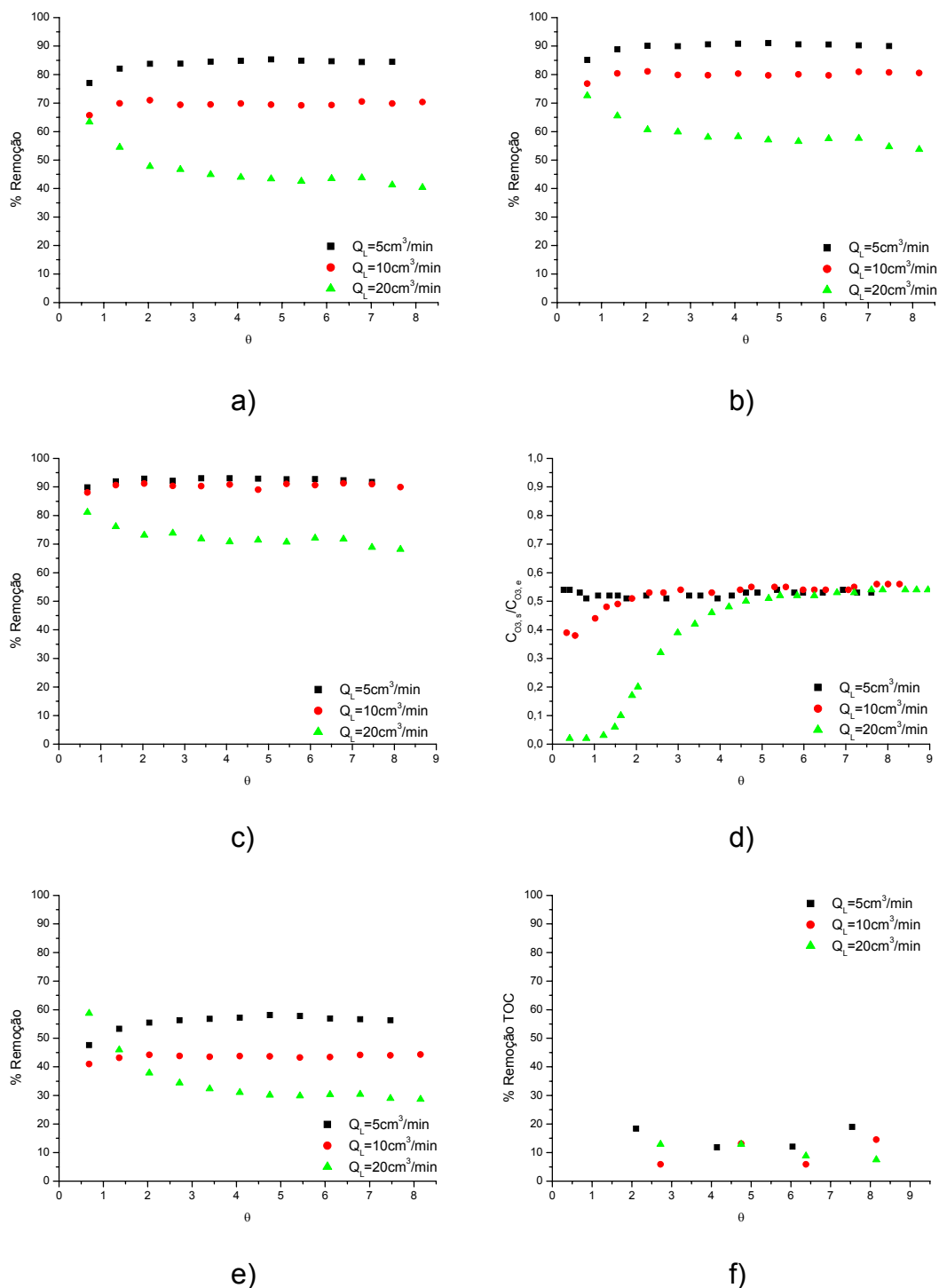


Figura 3.24 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozônio à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254 \text{ nm}$ e f) remoção de TOC durante a ozonização do efluente ER2, variando o caudal de efluente ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$, $\text{pH} = 8,4$).

Os resultados obtidos em estado estacionário para os ensaios realizados, variando o caudal de efluente ER2 apresentam-se na Figura 3.25.

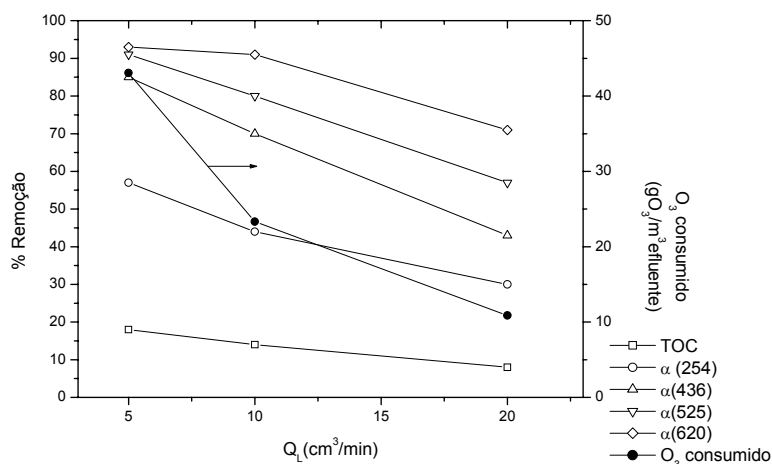


Figura 3.25 – Influência do caudal de efluente na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER2.

As eficiências de remoção de cor e TOC e o consumo de ozono diminuem com o aumento de caudal. Observa-se que a fracção de ozono não utilizado ($C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$) em estado estacionário (Figura 3.24 d)) é praticamente igual para os caudais estudados; no entanto, nota-se que o consumo de ozono por unidade de volume de solução de efluente é mais elevado para o menor caudal.

3.1.3.1.3 Comparação dos resultados obtidos em função da quantidade de ozono fornecida

Nas figuras seguintes relaciona-se a remoção de cor e TOC e o consumo de ozono com a quantidade de ozono fornecida, para os diferentes parâmetros estudados, caudal de líquido e concentração de ozono.

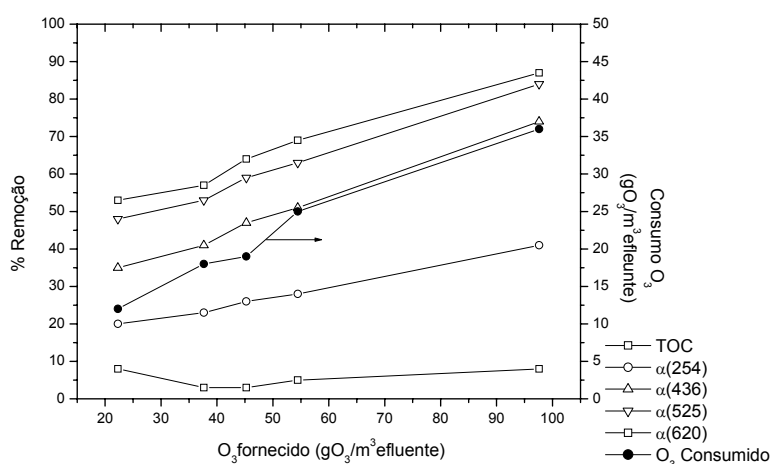


Figura 3.26 – Influência da dose de ozono aplicada na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER1 ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 7,6$).

A Figura 3.26 mostra o efeito da dose de ozono aplicada na eficiência de descoloração do efluente ER1. Aumentando a dose de ozono a eficiência de descoloração e o consumo de ozono aumentam mas a remoção de TOC é baixa e praticamente não varia. Por outro lado, a remoção da matéria orgânica aromática, medida pela absorvância a 254 nm, aumenta e é maior do que a remoção de TOC. Este resultado confirma que o ozono provoca a diminuição da aromaticidade, conduzindo a subprodutos difíceis de mineralizar. A ozonização é efectiva para tratar este tipo de efluente mas é necessário aplicar uma dose de ozono maior ou aumentar o tempo de contacto para aumentar a eficiência de descoloração. No entanto, o aumento da referida dose apenas tem um pequeno efeito na remoção de TOC para este tipo de efluente.

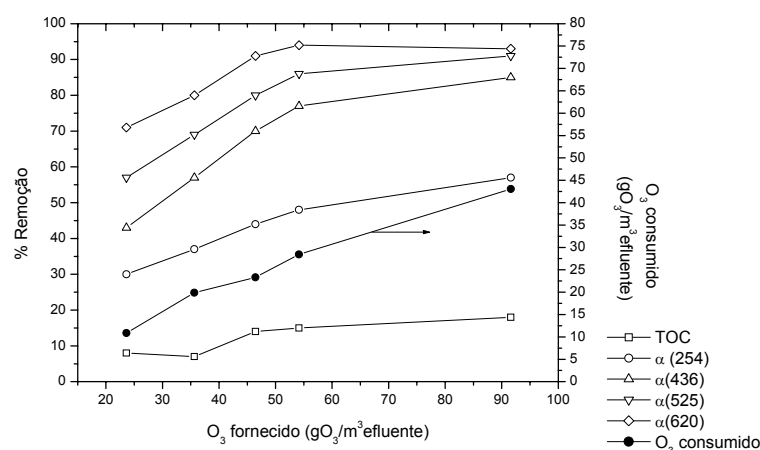


Figura 3.27 – Influência da dose de ozono aplicada na remoção de cor e TOC e consumo de ozônio em estado estacionário na ozonização do efluente ER2 ($Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH} = 8,4$).

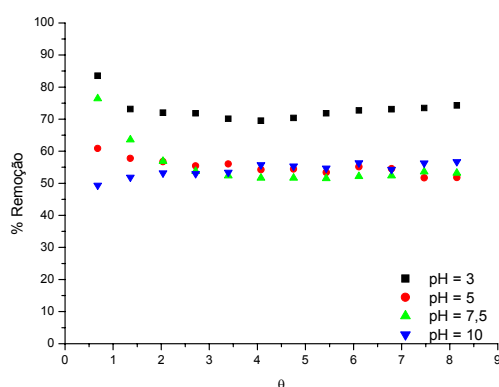
Na Figura 3.27 apresenta-se o efeito da dose de ozono aplicada na eficiência de descoloração do efluente ER2. Observa-se que a ozonização é mais eficaz para tratar este efluente do que o efluente ER1. Tal como foi observado para o efluente ER1 a mineralização é muito baixa, mas neste caso, a remoção de TOC aumenta ligeiramente com a dose de ozono aplicada. A remoção de matéria orgânica aromática, medida pela absorvância a 254 nm, é mais elevada do que a remoção de TOC. A eficiência de remoção de cor e o consumo de ozônio aumentam com o aumento da quantidade de ozono fornecida. No entanto, aumentando a quantidade de ozono fornecida a partir de $55 \text{ gO}_3/\text{m}^3_{\text{efluente}}$, que corresponde a cerca de $25 \text{ gO}_3/\text{m}^3_{\text{efluente}}$ consumido, não há uma alteração muito significativa no aumento da eficiência de remoção de cor e TOC, não se justificando, assim, o aumento da quantidade de ozono fornecida porque este aumento implica o aumento dos custos operatórios que não se reflecte no aumento da eficiência de remoção.

Os resultados obtidos para o efluente ER2 são similares aos obtidos quando a ozonização é aplicada à solução de corante ácido (ver Figura 3.9). A diferença observada entre os dois efluentes pode ser explicada pelo elevado valor inicial de matéria orgânica do efluente ER1 e pelo efeito positivo do tratamento anaeróbio prévio de parte do efluente ER2.

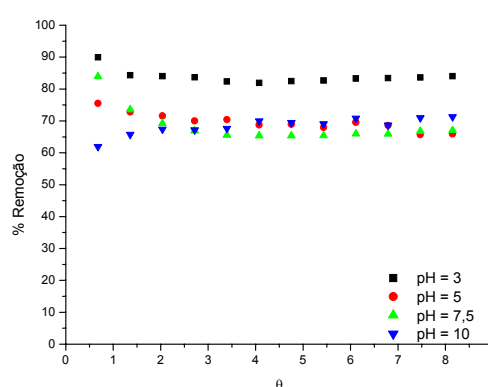
3.1.3.2 Influência do pH do efluente

A influência do pH da solução de efluente foi avaliada por ajuste do pH da solução ao valor pretendido por adição de solução de ácido ou base. Durante a realização dos ensaios observou-se que o pH da solução praticamente não era alterado. Este facto deve estar relacionado com o processo de tingimento industrial, no qual são adicionados vários compostos químicos que provavelmente exercem um efeito tampão na solução de efluente, o que é confirmado pelo elevado valor da alcalinidade destes efluentes.

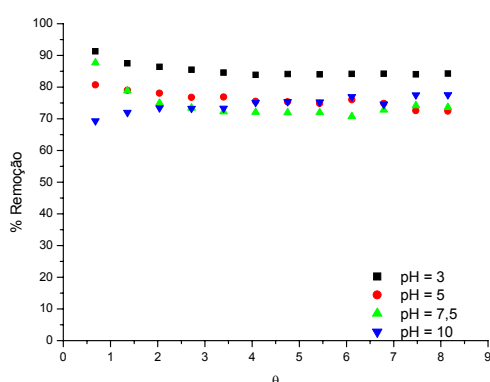
As curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída para os diferentes pH iniciais das soluções de efluente ER1 estudados estão representadas na Figura 3.28.



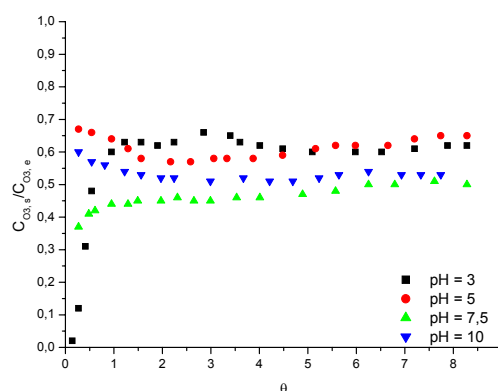
a)



b)



c)



d)

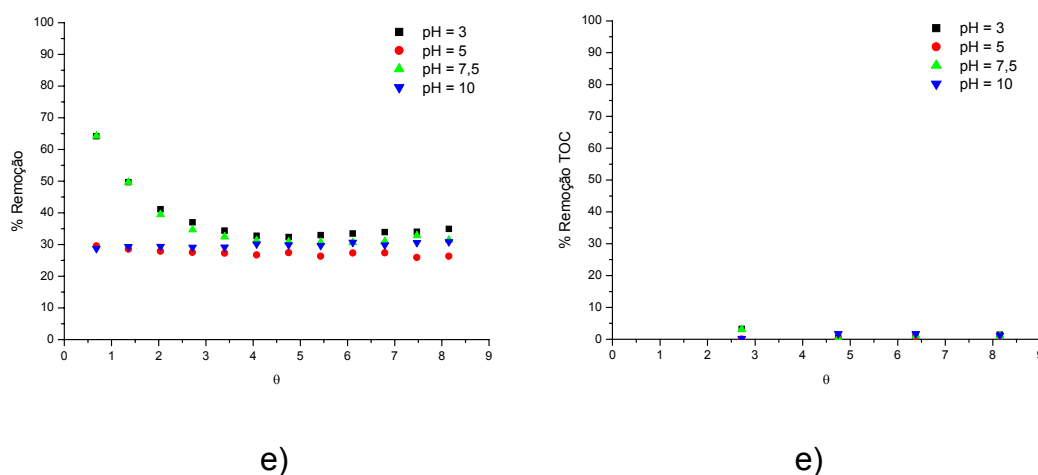


Figura 3.28 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e f) remoção de TOC durante a oxidação com ozono, variando o pH da solução de efluente ER1 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$).

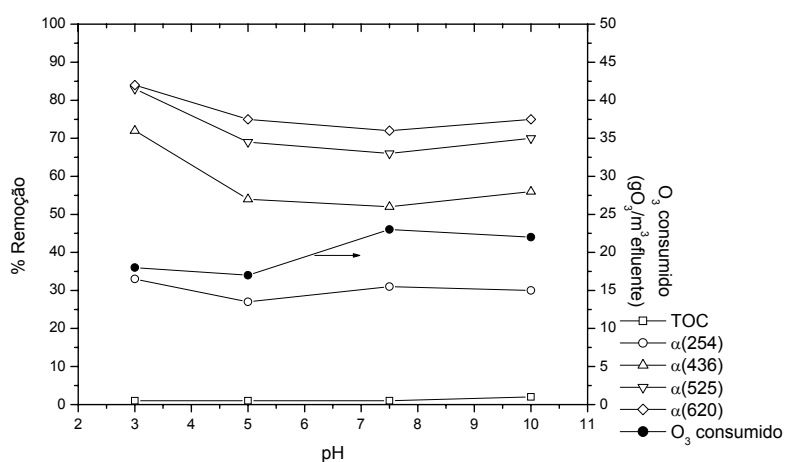
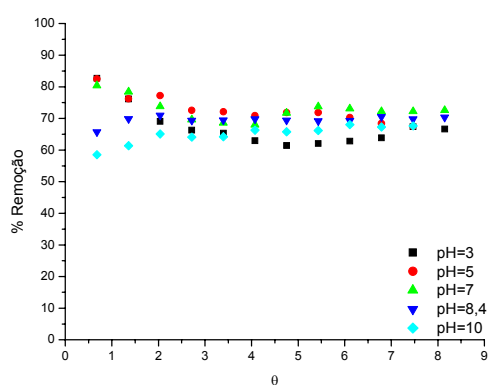


Figura 3.29 – Influência do pH na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER1.

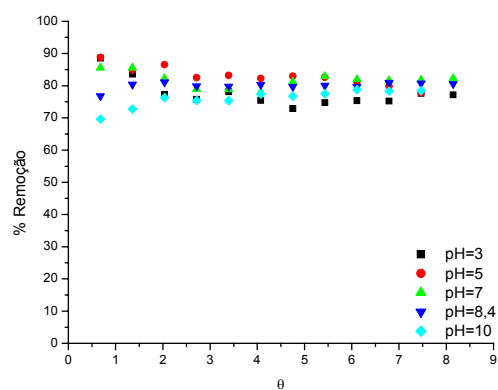
A Figura 3.29 mostra os resultados obtidos em estado estacionário para a remoção de cor e TOC e consumo de ozono, a diferentes pH durante a ozonização do efluente ER1. Através desta figura observa-se que o pH tem influência na eficiência de descoloração. O melhor resultado de descoloração do efluente observa-se para pH 3 e para os restantes pH estudados não se observa uma diferença significativa, apesar de o consumo de ozono aumentar ligeiramente

com o aumento do pH. Praticamente não há remoção de TOC para todos os valores de pH estudados.

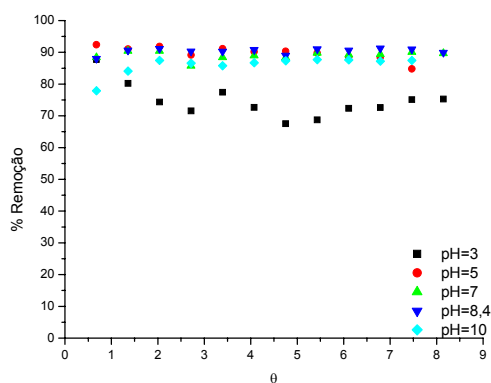
Na Figura 3.30 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozônio à saída para os diferentes pH iniciais das soluções de efluente ER2 estudados.



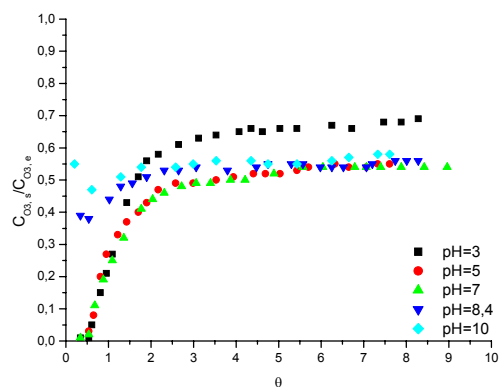
a)



b)



c)



d)

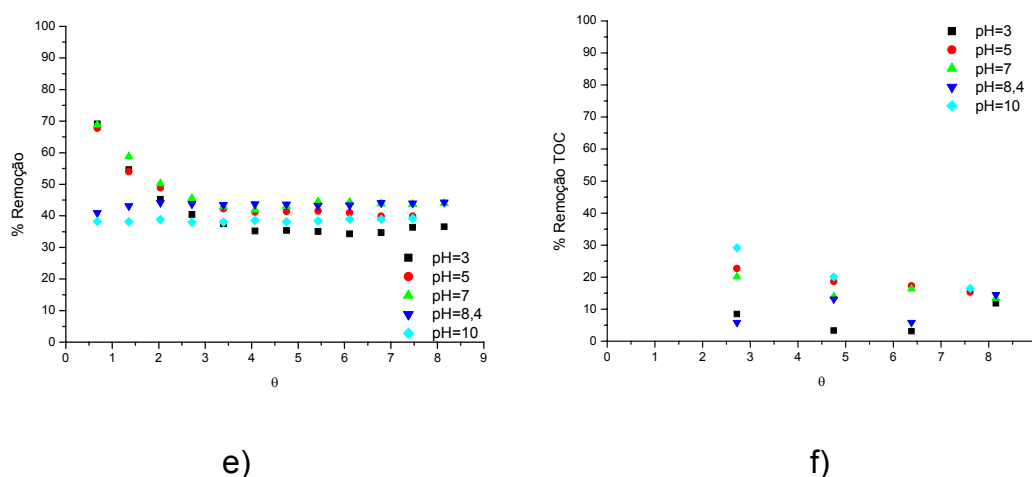


Figura 3.30 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozono à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e f) remoção de TOC durante a oxidação com ozono, variando o pH da solução de efluente ER2 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\tau = 7,36 \text{ min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$).

Na Figura 3.31 apresentam-se os resultados obtidos em estado estacionário para os ensaios realizados, variando o pH da solução de efluente ER2.

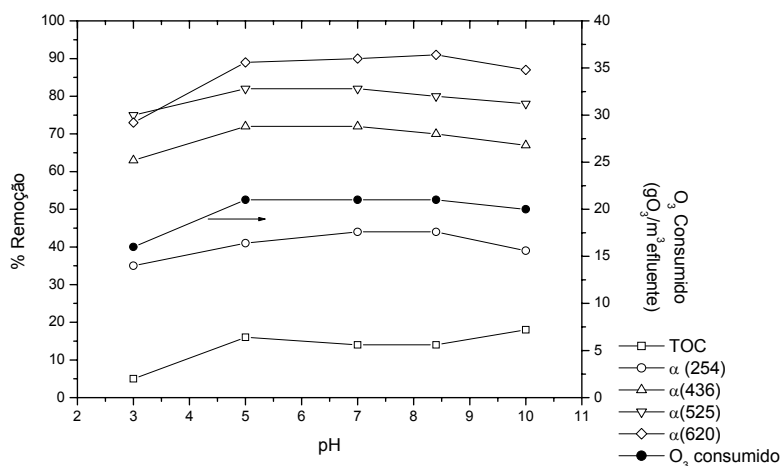


Figura 3.31 – Influência do pH na remoção de cor e TOC e consumo de ozono em estado estacionário na ozonização do efluente ER2.

A Figura 3.31 mostra a influência do pH nos resultados obtidos de remoção de cor e TOC e consumo de ozono durante a ozonização do efluente ER2. Ao contrário do observado para o efluente ER1, a eficiência de remoção mais baixa ocorre a

pH 3, e tal como para o efluente ER1 não existe uma diferença de descoloração significativa entre os outros valores de pH. Este facto deve estar relacionado com o consumo de ozono, uma vez que a pH 3 observa-se o valor mais baixo e para outros valores de pH praticamente não há variação. A remoção de TOC aumenta com o pH, mas é relativamente baixa quando comparada com a descoloração obtida.

Tal como observado nos ensaios em que se avaliou a influência da quantidade de ozono fornecida, constata-se que os resultados obtidos para o efluente ER2 são similares aos obtidos quando a ozonização é aplicada à solução de corante ácido. Tal como foi referido anteriormente, a diferença observada entre os dois efluentes pode ser explicada pelo elevado valor inicial de matéria orgânica do efluente ER1 e pelo efeito positivo do tratamento anaeróbio prévio de parte do efluente ER2.

3.2 Ensaios de adsorção

Neste capítulo são apresentados os ensaios de adsorção. Estes ensaios têm como objectivo otimizar as condições operatórias e avaliar a capacidade de adsorção do carvão activado seleccionado durante o funcionamento em contínuo.

O tempo de residência foi calculado através da eq. (3.5):

$$\tau \text{ (min)} = V/Q \quad (3.5)$$

O tempo de residência nos ensaios com leito de carvão activado foi calculado através da eq. (3.6):

$$\tau_i \text{ (min)} = \frac{V_{\text{Leito}} * \epsilon_{\text{Leito}} + V_{\text{esf}} * \epsilon_{\text{esf}} + V_{\text{fluido}}}{Q} \quad (3.6)$$

A porosidade do leito de carvão activado foi calculada através da eq. (3.7):

$$\varepsilon_{\text{Leito}} = 1 - \frac{V_{\text{CA}}}{V_{\text{Leito}}} = 1 - \frac{m_{\text{CA}} / \rho_{\text{CA}}}{V_{\text{Leito}}} \quad (3.7)$$

Em que: V – volume total de fluido (cm^3), Q – caudal de líquido (cm^3/min); V_{Leito} – volume da zona da coluna que contém o carvão activado (cm^3), $\varepsilon_{\text{Leito}}$ – porosidade do leito de carvão activado, V_{esf} – volume da zona da coluna que contém as esferas (cm^3), ε_{esf} – porosidade das esferas, V_{fluido} – volume de fluido sem sólidos na coluna com enchimento (cm^3), V_{CA} – volume de carvão activado (cm^3), m_{CA} – massa de carvão activado (g), ρ_{CA} – massa volúmica aparente do carvão activado (g/cm^3).

A adsorção em carvão activado é um método eficaz na remoção de cor e de matéria orgânica de soluções, mas o carvão activado pode ficar saturado durante o processo de adsorção, sendo por isso necessário avaliar o tempo de funcionamento que permite obter eficiências de remoção adequadas ao processo. Após a determinação do tempo de quebra do leito é necessário proceder à substituição ou regeneração do leito de carvão activado.

3.2.1 Adsorção do corante ácido (C.I. Acid Blue 113)

Estudou-se a adsorção do corante C.I. Acid Blue 113 no carvão activado NORIT GAC 1240 Plus com o objectivo de elaborar curvas de ruptura durante o funcionamento em contínuo da coluna. Os ensaios foram realizados em co-corrente com o objectivo de avaliar o tempo de funcionamento com total remoção de cor e a saturação do leito, estudando-se a influência do diâmetro das partículas de carvão activado e a influência da utilização de uma corrente gasosa. Os ensaios foram todos realizados nas mesmas condições operatórias. Pretendia-se acompanhar a evolução do ensaio até se atingir a saturação do leito, mas tal situação não foi possível devido à morosidade dos ensaios realizados (mais do que uma semana).

3.2.1.1 Influência do diâmetro das partículas de carvão activado

Com o objectivo de avaliar a influência do diâmetro das partículas de carvão activado foram realizados ensaios de adsorção do corante ácido em carvão activado com diferentes diâmetros. Utilizou-se uma solução de corante ácido com concentração de 50 mg/L e carvão activado com diferentes diâmetros: inferiores a 0,707 mm, entre 0,707 e 1,18 mm e entre 1,18 e 2,0 mm.

Na Tabela 3.2 apresentam-se as condições operatórias utilizadas nos diferentes ensaios realizados.

Tabela 3.2 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção do corante ácido.

Q_L (cm ³ /min)	C_{corante} (mg/L)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	7	15	14,7	20	<0,707	9,1	44,7	73,6	0,47	8,17
5	50	7	15	14,7	20	0,707– 1,18	8,7	42,7	73,6	0,45	8,28
5	50	7	15	14,7	20	1,18– 2,0	9,1	44,7	73,6	0,47	8,28

Na Figura 3.32 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e TOC para os diferentes diâmetros de partículas de carvão activado estudados.

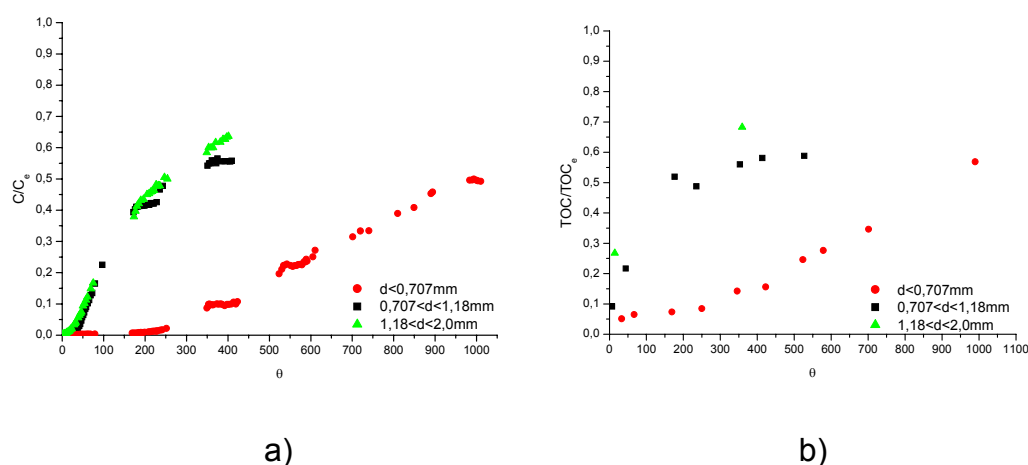


Figura 3.32 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC durante a adsorção do corante ácido em carvão activado, para os diferentes diâmetros de partículas.

Não foi possível construir a curva de ruptura completa porque para as condições operatórias estudadas isso demoraria demasiado tempo, >> 1 semana, mas os resultados experimentais obtidos permitem avaliar o funcionamento da coluna.

Como era esperado observa-se que o diâmetro da partícula tem influência no processo de adsorção. Quanto menor o tamanho da partícula menores são as limitações difusionais à transferência de massa interna; por esta razão a adsorção observada para o menor diâmetro e para o mesmo tempo de contacto é a mais elevada.

Observando os resultados obtidos em cada diâmetro de partícula conclui-se que a descoloração da solução e a remoção de TOC são próximas mas a remoção de TOC é ligeiramente inferior. Isto pode ser explicado pelo facto de o corante ser um corante comercial e por esta razão tem outros componentes que, não tendo cor, contribuem para o TOC.

Observa-se que no início do ensaio há uma elevada remoção de cor e TOC da solução mas com o passar do tempo o leito de carvão vai saturando e a eficiência de remoção vai diminuindo.

Para a realização dos ensaios seguintes utilizou-se o diâmetro intermédio.

3.2.1.2 Influência da utilização de uma corrente gasosa

Com o objectivo de avaliar a influência da passagem de uma corrente gasosa no leito de carvão foi realizado um ensaio de adsorção em leito fixo com a passagem de uma corrente de azoto. Utilizou-se uma corrente gasosa de azoto para garantir que não existia qualquer tipo de interacção com o corante. Este ensaio foi realizado para garantir que os resultados obtidos no processo de adsorção e no de oxidação química na presença de carvão activado fossem comparados nas mesmas condições operatórias. Na Tabela 3.3 apresentam-se as condições operatórias utilizadas.

Tabela 3.3 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção do corante ácido.

Q_L (cm ³ /min)	C_{corante} (mg/L)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	0	7	15	14,7	20,0	0,707 -1,18	8,7	42,7	73,6	0,45	8,28
5	50	10	7	15	14,7	20,0	0,707 -1,18	8,7	42,7	73,6	0,45	8,16

Na Figura 3.33 está representada a curva experimental de remoção de cor no ensaio de adsorção em carvão activado, para as diferentes condições operatórias estudadas, com e sem passagem de uma corrente gasosa.

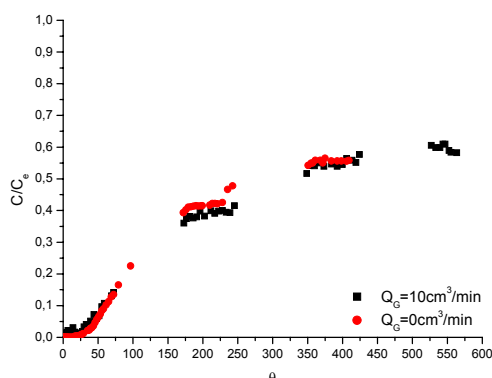


Figura 3.33 – Evolução da remoção de cor no ensaio de adsorção do corante ácido em carvão activado com e sem passagem de uma corrente gasosa.

Observa-se que não existe uma diferença significativa nos resultados obtidos. No entanto, com a passagem de gás ocorre uma ligeira fluidização do leito de carvão activado e por esta razão observa-se alguma dispersão dos resultados obtidos. Observa-se também que, após algum tempo de funcionamento, devido à fluidização do leito, ocorre uma mistura das esferas de vidro utilizadas para evitar a fluidização do leito de carvão, com o carvão activado, mas este facto não tem muita influência nos resultados obtidos.

3.2.2 Adsorção do corante reactivo (C.I. Reactive Yellow 3)

Estudou-se a adsorção do corante C.I. Reactive Yellow 3 no carvão activado NORIT GAC 1240 Plus com o objectivo de elaborar curvas de ruptura durante o funcionamento em contínuo da coluna. Os ensaios foram realizados em co-corrente com o objectivo de avaliar o tempo de funcionamento com total remoção de cor e a saturação do leito. Na Tabela 3.4 apresentam-se as condições operatórias utilizadas.

Tabela 3.4 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção do corante reactivo.

Q_L (cm ³ /min)	C_{corante} (mg/L)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	10	7	14,6	14,3	20	0,707- 1,18	9,3	45,6	71,7	0,49	8,08

Na Figura 3.34 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e TOC do corante reactivo no ensaio de adsorção em carvão activado.

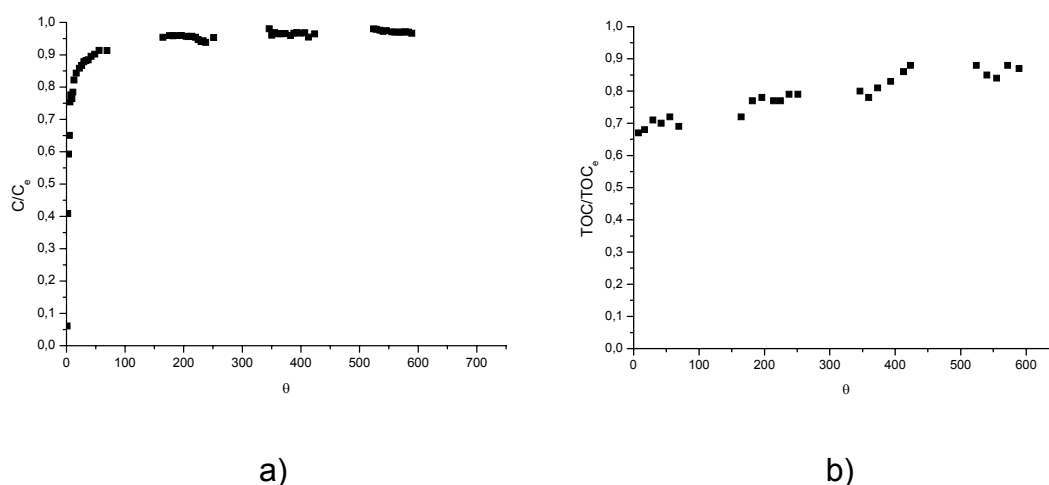


Figura 3.34 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC no ensaio de adsorção do corante reactivo em carvão activado.

Contrariamente ao observado no processo de adsorção do corante ácido, observa-se que não existe uma elevada afinidade deste corante com o carvão

activado. Logo no início do processo de adsorção o corante atravessa o leito sem ser totalmente adsorvido. Este facto pode ser justificado pela elevada resistência à transferência de massa no interior das partículas de carvão activado. Observa-se também que a eficiência de remoção de cor é inferior à remoção de TOC, isto poderá estar relacionado com o facto de este corante ser um corante comercial e ser constituído por outras moléculas que não contribuem para a cor mas que contribuem para o TOC da solução.

3.2.3 Adsorção de um efluente real

Com o objectivo de avaliar a aplicabilidade prática deste processo foi estudada a adsorção de um efluente têxtil real, como tratamento terciário, no carvão activado seleccionado. Os ensaios foram realizados em co-corrente com o objectivo de avaliar o tempo de funcionamento com total remoção de cor e a saturação do leito. O efluente tratado por adsorção foi submetido previamente a um tratamento biológico com o objectivo de remover a matéria orgânica: ER2 – mistura de 50% do efluente têxtil bruto com 50% do efluente têxtil bruto previamente tratado num digestor anaeróbio piloto, mistura essa posteriormente tratada num reactor airlift piloto. O tratamento biológico diminui substancialmente a matéria orgânica, mas o efluente resultante ainda apresenta coloração.

Os parâmetros da amostra recolhida após os tratamentos biológicos são apresentados na Tabela 3.5. Os efluentes utilizados na realização dos ensaios foram recolhidos em dias diferentes, por esta razão existem algumas diferenças relativamente os parâmetros apresentados anteriormente (Tabela 3.1).

Tabela 3.5 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após os tratamentos biológicos.

	ER2
pH	8,3
Condutividade (mS/cm)	3,25
CQO (mg/L)	204
TOC (mg/L)	61
α (254) (m^{-1})	1414
α (436) (m^{-1})	121
α (525) (m^{-1})	85
α (620) (m^{-1})	59

α (λ) – coeficiente de absorção espectral (absorção por unidade de percurso óptico) de acordo com a norma ISO7887:1994.

Nos ensaios realizados avaliou-se a evolução da descoloração do efluente por espectrofotometria de absorção de UV/Vis e a evolução da remoção de TOC.

Na Tabela 3.6 apresentam-se as condições operatórias utilizadas na realização do ensaio.

Tabela 3.6 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção do efluente ER2.

Q_L (cm^3/min)	Q_G (cm^3/min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm^3)	V_{coluna} (cm^3)	ϵ_{Leito}	τ_i (min)
5	10	8,3	14,5	14,2	20	0,707 -1,18	9,0	44,2	71,2	0,47	7,98

Na Figura 3.35 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e matéria orgânica aromática e remoção de TOC do efluente ER2.

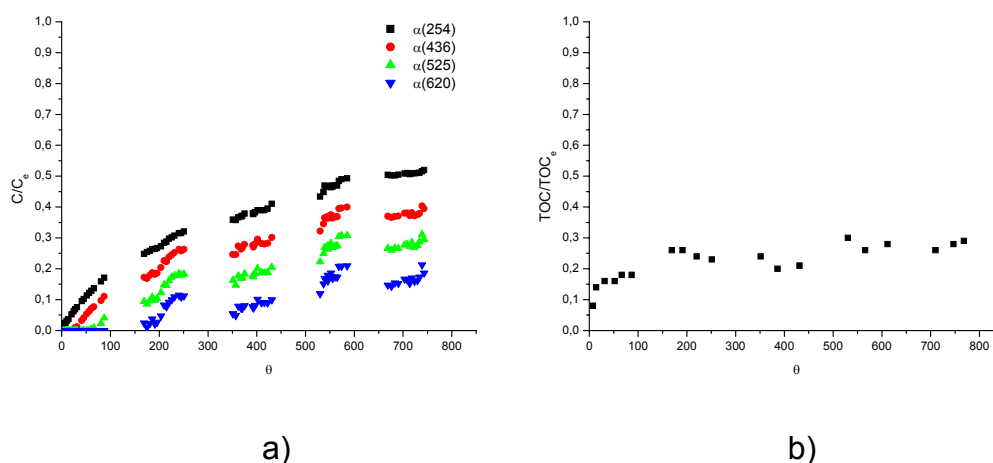


Figura 3.35 – Evolução da remoção de a) cor a $\lambda = 436, 525$ e 620 nm e matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e b) remoção de TOC durante a adsorção do efluente ER2 em carvão activado.

Para as condições operatórias estudadas não foi possível construir a curva de ruptura completa porque os ensaios realizados são muito longos (cerca de 1 semana) mas os resultados experimentais obtidos permitem avaliar o funcionamento da coluna.

Tal como foi observado nos ensaios de ozonização deste efluente observa-se que a eficiência de descoloração mais elevada se verifica para o comprimento de onda de 620 nm.

Observa-se ainda que o processo de adsorção evolui de uma forma lenta e gradual e que no início do ensaio há uma elevada descoloração e remoção de TOC da solução mas com o passar do tempo o leito de carvão vai saturando e a eficiência de remoção vai diminuindo.

A adsorção deste efluente apresenta um comportamento similar ao observado no processo de adsorção do corante ácido, mas comparando os dois processos, para o mesmo tempo de funcionamento, observa-se que as eficiências de remoção do efluente são mais elevadas do que para o corante.

3.3 Oxidação química com ozono na presença de carvão activado

Nesta secção são apresentados os ensaios de oxidação química com ozono na presença de carvão activado. Estes ensaios têm como objectivo avaliar o efeito da utilização conjunta de ozono e carvão activado.

Os processos de ozonização e adsorção em carvão activado, apesar de eficazes quando utilizados separadamente, possuem algumas desvantagens inerentes. A ozonização promove a decomposição de grandes moléculas de corantes em pequenas moléculas orgânicas. A cor dos efluentes têxteis é eficientemente removida por este método, mas apenas ocorre uma pequena alteração na concentração de TOC do efluente tratado, devido à geração de pequenas moléculas de compostos orgânicos. Em termos de remoção de TOC, a adsorção em carvão activado é um método muito melhor que a ozonização, mas o carvão activado pode ficar rapidamente saturado durante o processo de adsorção, o que requer a sua regeneração ou a completa substituição. Por esta razão, o processo de adsorção em carvão activado pode tornar-se muito caro na prática. A combinação dos dois métodos num único processo pode oferecer uma alternativa atractiva para remediar as desvantagens inerentes à ozonização e à adsorção em carvão activado [60, 67].

Com o objectivo de melhorar a eficiência da degradação dos corantes e do efluente ER2 foram realizados ensaios de ozonização na presença de carvão activado.

3.3.1 Oxidação química com ozono do corante ácido (C.I. Acid Blue 113) na presença de carvão activado

Na Tabela 3.7 apresentam-se as condições operatórias e as características do leito de carvão activado utilizadas durante a realização do ensaio.

Tabela 3.7 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de oxidação do corante ácido com ozono na presença de carvão activado.

Q_L (cm ³ /min)	C_{corante} (mg/L)	Q_G (cm ³ /min)	$C_{O_3, e}$ (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ϵ_{Leito}	τ_i (min)
5	50	10	50	7	15	14,7	20	0,707 -1,18	9,2	45,2	73,6	0,48	8,22

Os resultados experimentais obtidos estão representados na Figura 3.36.

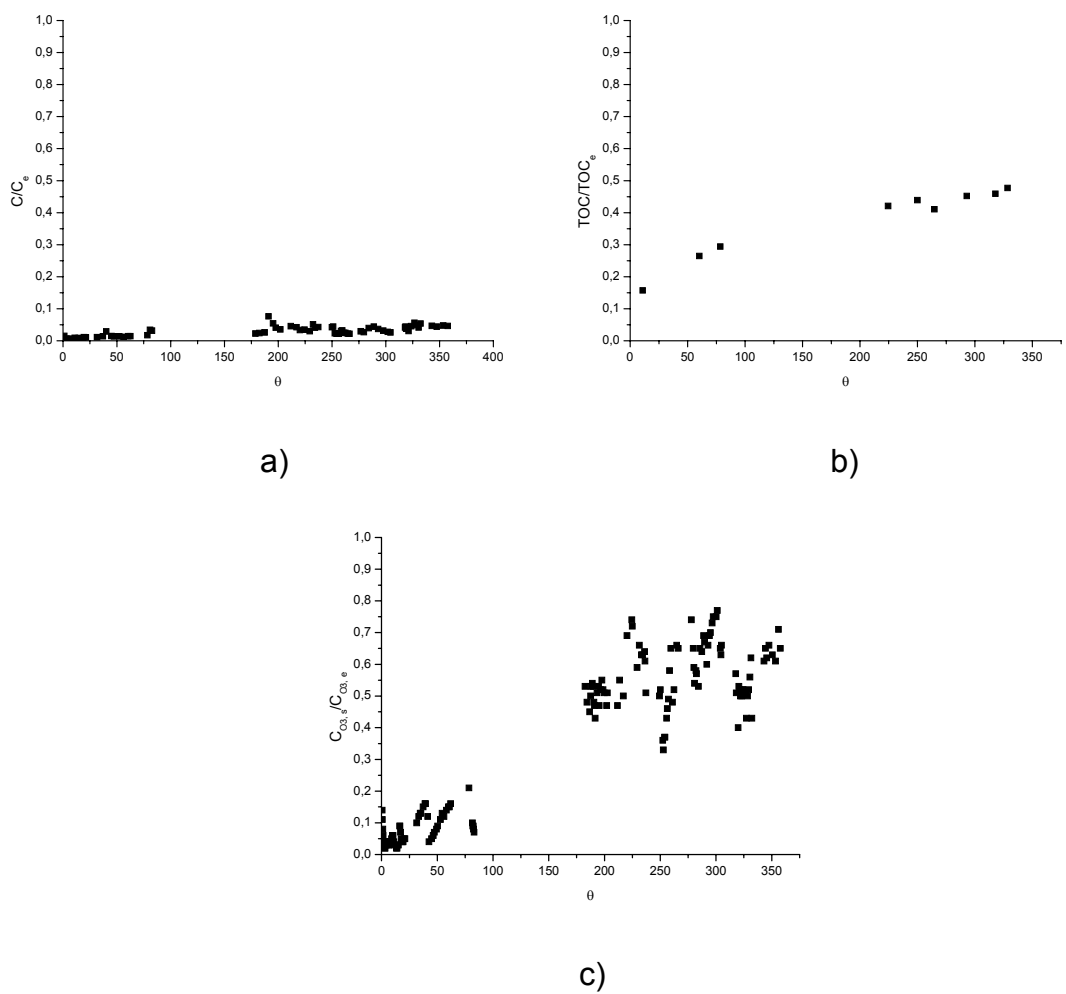


Figura 3.36 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC e c) ozono à saída durante a oxidação do corante ácido com ozono na presença de carvão activado.

Tal como na oxidação com ozono, também neste caso, apesar de se atingir uma descoloração elevada, não se atinge total mineralização dos compostos em

solução. No entanto, verifica-se que a percentagem de remoção de TOC é mais elevada do que nos ensaios em que se utiliza apenas carvão ou apenas ozono.

Relativamente ao processo de descoloração, a introdução de carvão activado não traz melhorias muito significativas, já que o ozono por si só consegue remoções de cor de aproximadamente 96%. As grandes diferenças detectadas prendem-se com o grau de mineralização obtido e com o consumo de ozono ao longo do tempo. O grau de mineralização observado é mais elevado do que o obtido quando se utiliza apenas ozono ou apenas carvão, mas este também vai diminuindo ao longo do tempo tal como acontece quando se utiliza apenas carvão. Este facto está relacionado com a saturação do carvão activado ao longo do processo de adsorção. No entanto, o aumento do grau de mineralização obtido está relacionado com a mineralização da matéria orgânica por oxidação por ozono e à adsorção dos subprodutos da oxidação no carvão activado.

Observa-se uma dispersão dos valores obtidos do consumo de ozono causada pela oscilação dos valores da concentração de ozono à entrada. Durante a realização do ensaio constatou-se que a concentração de ozono aumentava com o aumento da temperatura, verificando-se assim um aumento da concentração de ozono ao longo do dia. Para tentar manter o valor da concentração de ozono à entrada em 50 g/m^3 foram realizados ajustes do valor da concentração de ozono ao longo do dia. Como resultado obtiveram-se as oscilações que se observam na Figura 3.36 c). No entanto, observa-se que no início do ensaio a relação de $C_{O_3, s} / C_{O_3, e}$ é muito baixa, mas que esta vai aumentando ao longo do tempo. Este facto poderá estar relacionado com o efeito catalítico que o carvão exerce sobre o ozono e que provoca a sua decomposição. Existem estudos [63, 69, 70, 72] que avaliaram o efeito da utilização conjunta de ozono e carvão e concluíram que a combinação dos processos de tratamento ozono – carvão activado modifica a composição química dos grupos superficiais do carvão activado. Os dados existentes indicam que a capacidade do carvão activado em decompor o ozono em espécies altamente oxidantes em meio aquoso está fortemente relacionada com as suas propriedades superficiais. Durante a oxidação do carvão activado por acção do ozono, a actividade catalítica do carvão diminui, devido ao aumento do número de grupos oxigenados superficiais com carácter ácido. Estes grupos funcionais reduzem as propriedades redutoras do carvão activado e,

consequentemente, a sua eficiência para a decomposição do ozono, em fase aquosa. Estes estudos vêm justificar os resultados obtidos, uma vez que no início se verifica que praticamente não existe ozono na corrente de saída, indicando a sua decomposição e, ao longo do ensaio, a concentração de ozono aumenta na corrente de saída indicando, assim, uma alteração nas propriedades superficiais do carvão que desfavorece a decomposição do ozono.

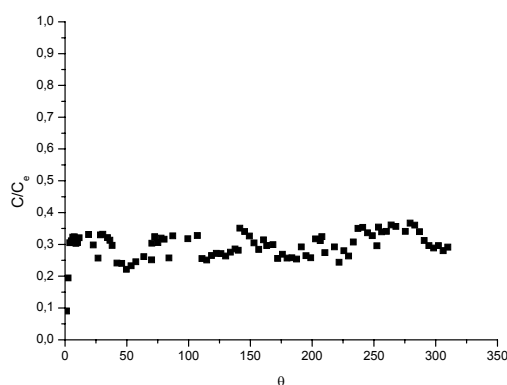
3.3.2 Oxidação química com ozono do corante reactivo (C.I. Reactive Yellow 3) na presença de carvão activado

Na Tabela 3.8 apresentam-se as condições operatórias e as características do leito de carvão activado utilizadas durante a realização do ensaio.

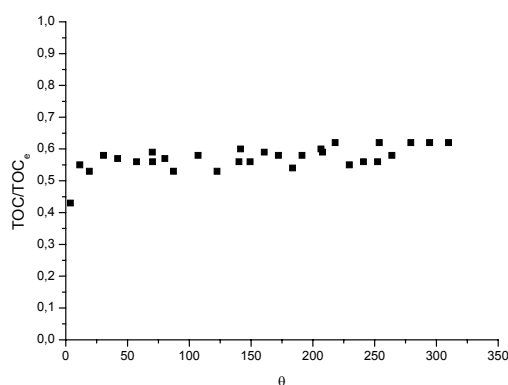
Tabela 3.8 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de oxidação do corante reactivo com ozono na presença de carvão activado.

Q_L (cm ³ /min)	C_{corante} (mg/L)	Q_G (cm ³ /min)	$C_{O_3, e}$ (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	10	50	7	15	14,7	20,0	0,707 -1,18	9,3	45,6	73,6	0,49	7,84

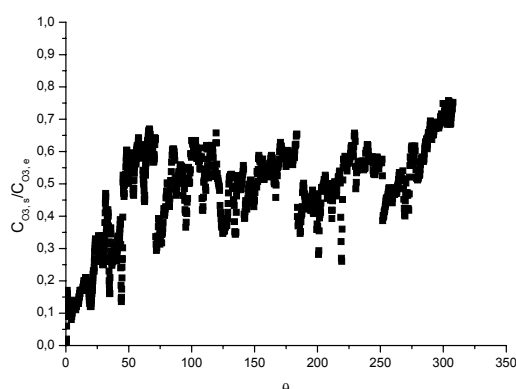
Os resultados experimentais obtidos estão representados na Figura 3.37.



a)



b)



c)

Figura 3.37 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC e c) ozono à saída durante a oxidação do corante reactivo com ozono na presença de carvão activado.

Analisando os resultados obtidos conclui-se que a utilização conjunta de ozono e carvão, nestas condições operatórias, permite obter resultados de descoloração inferiores ao obtido no ensaio de ozonização e superiores ao obtido no ensaio de adsorção. Este facto está relacionado com o coeficiente de transferência de massa de ozono que, como apresentado na secção 2.8, é inferior nos ensaios em que se utiliza o leito de carvão activado. No entanto, observa-se que a eficiência de remoção de TOC obtida é superior às obtidas nos ensaios em separado, provavelmente porque os subprodutos resultantes da oxidação com ozono são adsorvidos mais facilmente pelo carvão activado.

Tal como observado para o corante ácido observa-se uma dispersão dos valores obtidos do consumo de ozono causada pela oscilação dos valores da concentração de ozono fornecida e pelo efeito catalítico que o carvão activado exerce na decomposição do ozono.

3.3.3 Oxidação química com ozono do efluente real na presença de carvão activado

Com o objectivo de melhorar a eficiência da degradação do efluente real (efluente ER2) foram realizados ensaios de ozonização na presença de carvão activado.

Os parâmetros da amostra recolhida após o tratamento biológico são apresentados na Tabela 3.9. Tal como já referido anteriormente os efluentes utilizados na realização dos ensaios foram recolhidos em dias diferentes, por esta razão existem algumas diferenças relativamente os parâmetros apresentados anteriormente.

Tabela 3.9 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após os tratamentos biológicos.

	ER2
pH	8,4
Condutividade (mS/cm)	-
CQO (mg/L)	206
TOC (mg/L)	44
α (254) (m^{-1})	1653
α (436) (m^{-1})	126
α (525) (m^{-1})	78
α (620) (m^{-1})	62

α (λ) – coeficiente de absorção espectral (absorção por unidade de percurso óptico) de acordo com a norma ISO7887:1994.

Na Tabela 3.10 apresentam-se as condições operatórias e as características do leito de carvão activado utilizadas durante a realização do ensaio.

Tabela 3.10 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de oxidação do efluente ER2 com ozono na presença de carvão activado.

Q_L (cm^3/min)	Q_G (cm^3/min)	$C_{O_3,e}$ (g/m^3)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm^3)	V_{coluna} (cm^3)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	10	50	8,4	15	14,7	20,0	0,707 -1,18	8,9	43,7	73,6	0,46	8,60

Os resultados experimentais obtidos estão representados na Figura 3.38.

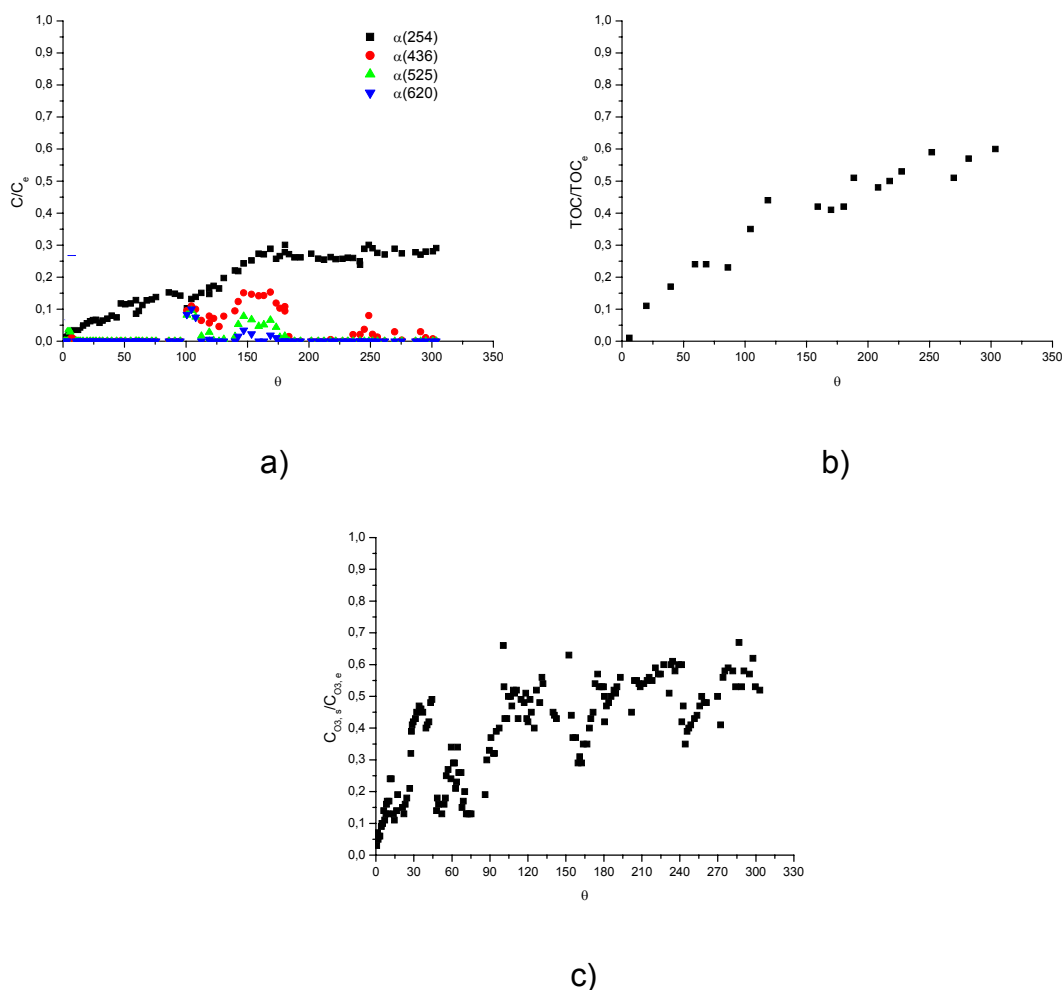


Figura 3.38 – Evolução da remoção de a) cor e b) TOC e c) ozônio à saída durante a oxidação do efluente ER2 com ozônio na presença de carvão ativado.

Relativamente ao processo de descoloração, a introdução de carvão ativado traz melhorias significativas, uma vez que neste ensaio se obtêm eficiências de remoção de cor de aproximadamente 100%. Entre 100 e 200 tempos de passagem ocorreu uma fluidização do leito originando uma oscilação dos resultados obtidos, provocando desta forma uma diminuição da percentagem de remoção.

Tal como na oxidação com ozônio, também neste caso, apesar de se atingir uma descoloração elevada, não se atinge total mineralização dos compostos em solução. Observa-se que a percentagem de remoção de TOC é mais baixa do que no ensaio em que se utiliza apenas carvão e mais elevada do que a obtida apenas com ozônio e que também vai diminuindo ao longo do tempo tal como

acontece quando se utiliza apenas carvão. O facto da remoção de TOC ser mais baixa neste ensaio pode ser explicada pelo facto de os subprodutos resultantes da degradação das moléculas por acção do ozono serem menos adsorvidos no carvão activado do que os produtos iniciais.

Tal como foi observado nos ensaios com os corantes ácido e reactivo observa-se uma oscilação dos resultados obtidos do consumo de ozono, indicando uma alteração nas propriedades superficiais do carvão que dificulta a decomposição do ozono.

3.4 Comparação da degradação pelos três processos

Nesta secção apresenta-se uma compilação de todos os resultados experimentais obtidos para a remoção do corante ácido, corante reactivo e efluente ER2, pelos três processos descritos: oxidação química por acção de ozono (O_3), adsorção em carvão activado (CA) e oxidação química por acção de ozono na presença de carvão activado ($CA+O_3$). Nos diferentes ensaios utilizou-se a mesma concentração de corante à entrada e tentou-se manter o tempo de residência (τ_i) constante.

3.4.1 Corante ácido

Na Tabela 3.11 apresentam-se as condições operatórias utilizadas nos ensaios realizados com o corante ácido com ozono, carvão e ozono na presença de carvão activado.

Tabela 3.11 – Condições operatórias.

Q_L (cm ³ /min)	C_{corante} (mg/L)	Q_G (cm ³ /min)	$C_{O_3, e}$ (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
10	50	10	50	7	15	7,36	-	-	-	-	-	-	-
5	50	10	-	7	15	14,7	20,0	0,707 -1,18	8,7	42,7	73,6	0,45	8,16
5	50	10	50	7	15	14,7	20,0	0,707 -1,18	9,2	45,2	73,6	0,48	8,22

Na Figura 3.39 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozônio à saída para as diferentes condições operatórias estudadas.

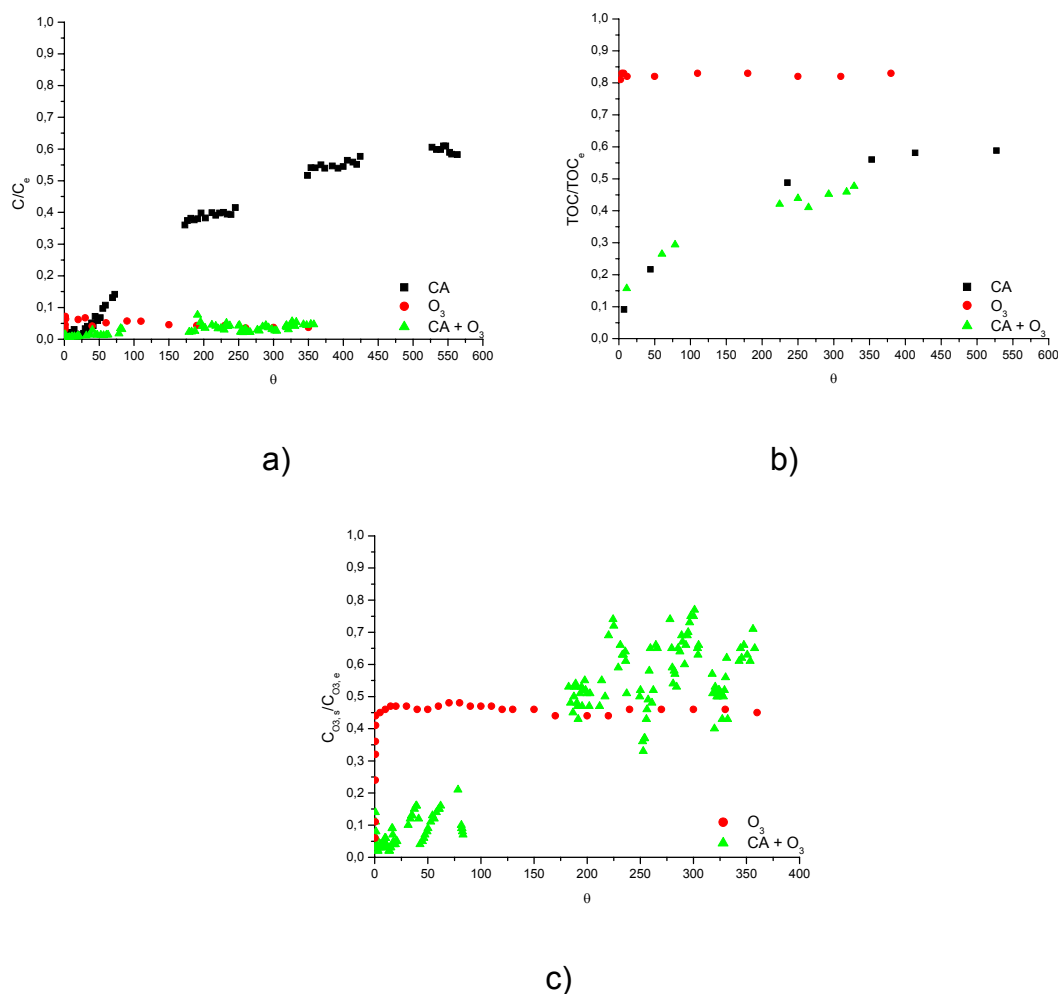


Figura 3.39 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozônio à saída nos ensaios realizados com o corante ácido.

Relativamente ao processo de descoloração, a presença de carvão activado na ozonização não traz melhorias muito significativas, já que o ozono por si só consegue remoções de cor de aproximadamente 96%. As grandes diferenças detectadas prendem-se com o grau de mineralização obtido e com o consumo de ozono ao longo do tempo. No ensaio de adsorção do corante observa-se que a remoção de cor e TOC diminui ao longo do ensaio devido à saturação do carvão. No ensaio de ozonização na presença de carvão activado observa-se que apesar de a remoção de TOC diminuir ao longo do ensaio é ligeiramente superior à obtida no ensaio de adsorção e muito superior à obtida no ensaio só de ozonização. Relativamente ao consumo de ozono, conforme foi referido anteriormente observa-se que há um menor consumo de ozono no processo de ozonização na presença de carvão activado do que no de só com ozono.

Para este corante a combinação da ozonização na presença de carvão activado apresenta vantagens relativamente aos processos sozinhos, remediando as desvantagens inerentes a cada um.

3.4.2 Corante reactivo

Na Tabela 3.12 apresentam-se as condições operatórias utilizadas nos ensaios realizados com o corante reactivo com ozono, carvão activado e ozono na presença de carvão activado.

Tabela 3.12 – Condições operatórias.

Q_L (cm ³ /min)	C_{corante} (mg/L)	Q_G (cm ³ /min)	$C_{O_3, e}$ (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
10	50	10	50	7	15	7,36	-	-	-	-	-	-	-
5	50	10	-	7	14,6	14,3	20	0,707 -1,18	9,3	45,7	71,67	0,49	8,08
5	50	10	50	7	15	14,7	20	0,707 -1,18	9,3	45,6	73,63	0,49	7,84

As curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída para as diferentes condições operatórias estudadas estão representadas na Figura 3.40.

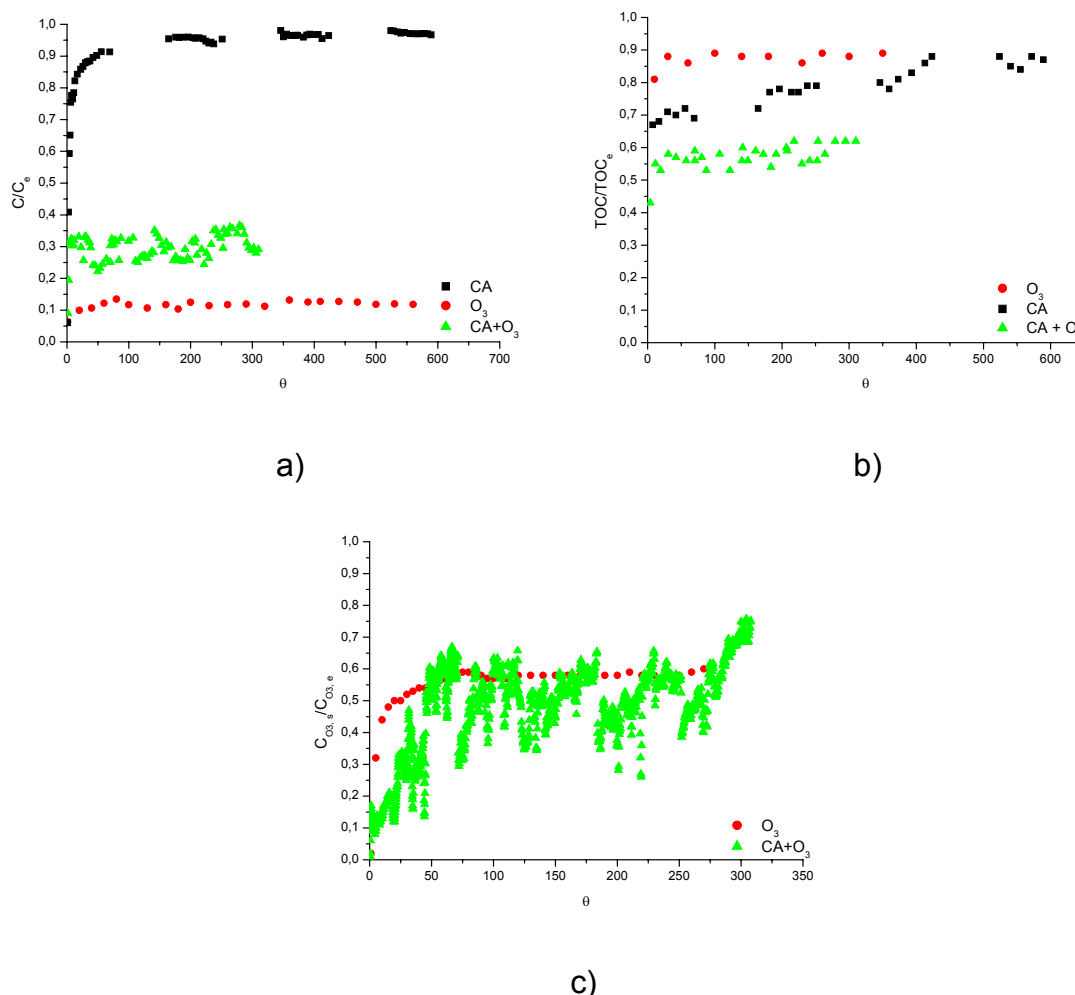


Figura 3.40 – Evolução da remoção de a) cor, b) TOC e c) ozono à saída nos ensaios realizados com o corante reactivo.

Observando a Figura 3.40 a) verifica-se que no processo de descoloração, a presença de carvão activado na ozonização diminui a eficiência de descoloração, uma vez que o ozono por si só consegue remoções de cor de aproximadamente 88% e nos dois processos conjuntamente $74 \pm 4\%$, mas os resultados obtidos são muito superiores aos obtidos no ensaio só de adsorção. Tal como já foi referido, este facto deve-se à menor transferência de massa de ozono devido à presença do leito de carvão activado e também à baixa afinidade do carvão activado para

este corante. No entanto, a utilização conjunta de ozono e carvão activado permite obter eficiências de remoção de TOC mais elevadas do que as obtidas nos dois processos sozinhos.

Para este corante a combinação da ozonização na presença de carvão activado, nestas condições operatórias, apresenta como vantagem relativamente aos processos sozinhos a melhoria da eficiência de remoção de TOC.

3.4.3 Efluente real

Na Tabela 3.13 apresentam-se as condições operatórias utilizadas nos ensaios realizados com o efluente ER2 com ozono, carvão e ozono na presença de carvão activado.

Tabela 3.13 – Condições operatórias.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	$C_{O_3, e}$ (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ϵ_{Leito}	τ_i (min)
10	10	50	8,3	14,5	7,36	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	8,3	14,5	14,2	20,0	0,707 -1,18	9,0	44,2	71,2	0,47	7,98
5	10	50	8,4	15	14,7	20,0	0,707 -1,18	8,9	43,7	73,6	0,46	8,60

Na Figura 3.41 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída para as diferentes condições operatórias estudadas.

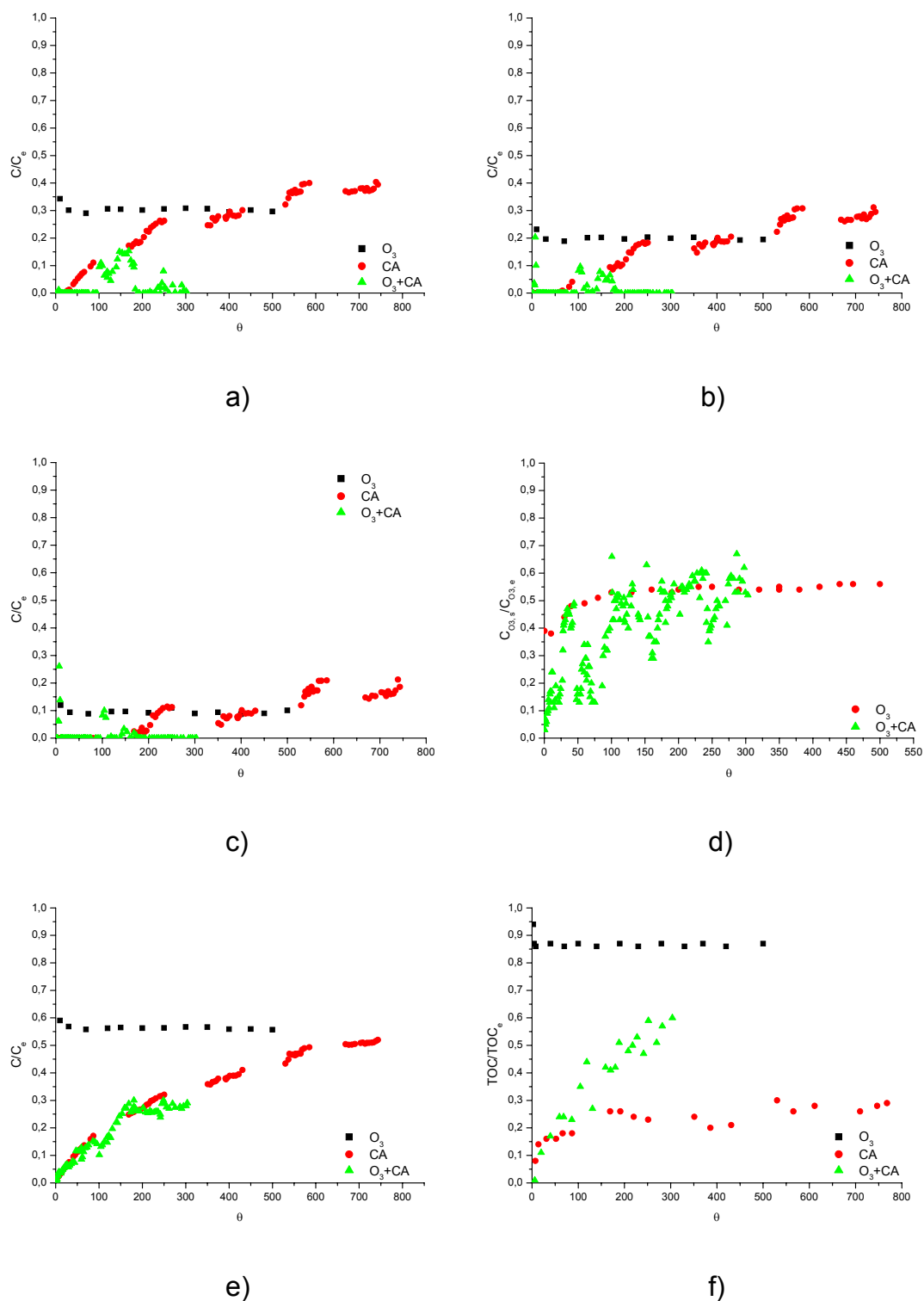


Figura 3.41 – Evolução da remoção de cor a $\lambda =$ a) 436, b) 525 e c) 620 nm, d) ozônio à saída, e) remoção de matéria orgânica aromática a $\lambda = 254$ nm e f) remoção de TOC nos três processos estudados.

Na Figura 3.41 observa-se que a presença de carvão activado na ozonização traz melhorias muito significativas no processo de descoloração, já que neste processo se obtêm remoções de cor de aproximadamente 100%. No processo de adsorção obtêm-se eficiências de remoção de cor mais elevadas relativamente ao processo só com ozono, até aproximadamente 400 tempos de passagem; a partir deste ponto, devido à saturação do leito, o processo de ozonização apresenta eficiências de remoção mais elevadas. No entanto, no processo de ozonização na presença de carvão activado obtêm-se sempre eficiências de remoção mais elevadas.

No ensaio de adsorção do efluente observa-se que a remoção de TOC diminui ao longo do ensaio, assim como a descoloração obtida também diminui devido à saturação do carvão. No ensaio de ozonização na presença de carvão activado observa-se que apesar de a remoção de TOC diminuir ao longo do ensaio é inferior à obtida no ensaio de adsorção e muito superior à obtida no ensaio só de ozono. Este facto deve estar relacionado com uma menor capacidade de adsorção do carvão activado dos subprodutos resultantes da degradação das moléculas. No entanto, observa-se que a eficiência de remoção de matéria orgânica aromática a 254 nm é coincidente para o processo de adsorção e para o de ozonização na presença de carvão activado e que é muito superior à obtida no processo só com ozono, apesar de diminuir ao longo do ensaio. Relativamente ao consumo de ozono, conforme foi referido anteriormente, observa-se que há um consumo menor de ozono no processo de ozonização na presença de carvão activado do que no de só ozono.

3.5 Configuração da coluna

Com o objectivo de seleccionar a configuração da coluna que corresponde a uma maior eficiência em termos de remoção de cor e carbono orgânico total e utilização de ozono, durante a ozonização na presença de carvão activado, realizaram-se ensaios com diferentes configurações. Realizaram-se ensaios com as seguintes configurações: colocou-se carvão activado na parte inferior da coluna e fez-se passar uma corrente de ozono através do leito de carvão activado

(Figura 3.42 - c) CA+O₃); realizou-se a ozonização da corrente líquida numa coluna e posteriormente introduziu-se o efluente recolhido no leito de carvão activado, ensaio em série (Figura 3.42 - d) O₃/CA); colocou-se o leito de carvão activado na parte superior da coluna, introduzindo-se o ozono pela base da coluna (Figura 3.42 - e) O₃+CA). Realizaram-se também ensaios só de ozonização (Figura 3.42 - a) O₃) e de adsorção (Figura 3.42 - b) CA), para posterior comparação dos vários processos.

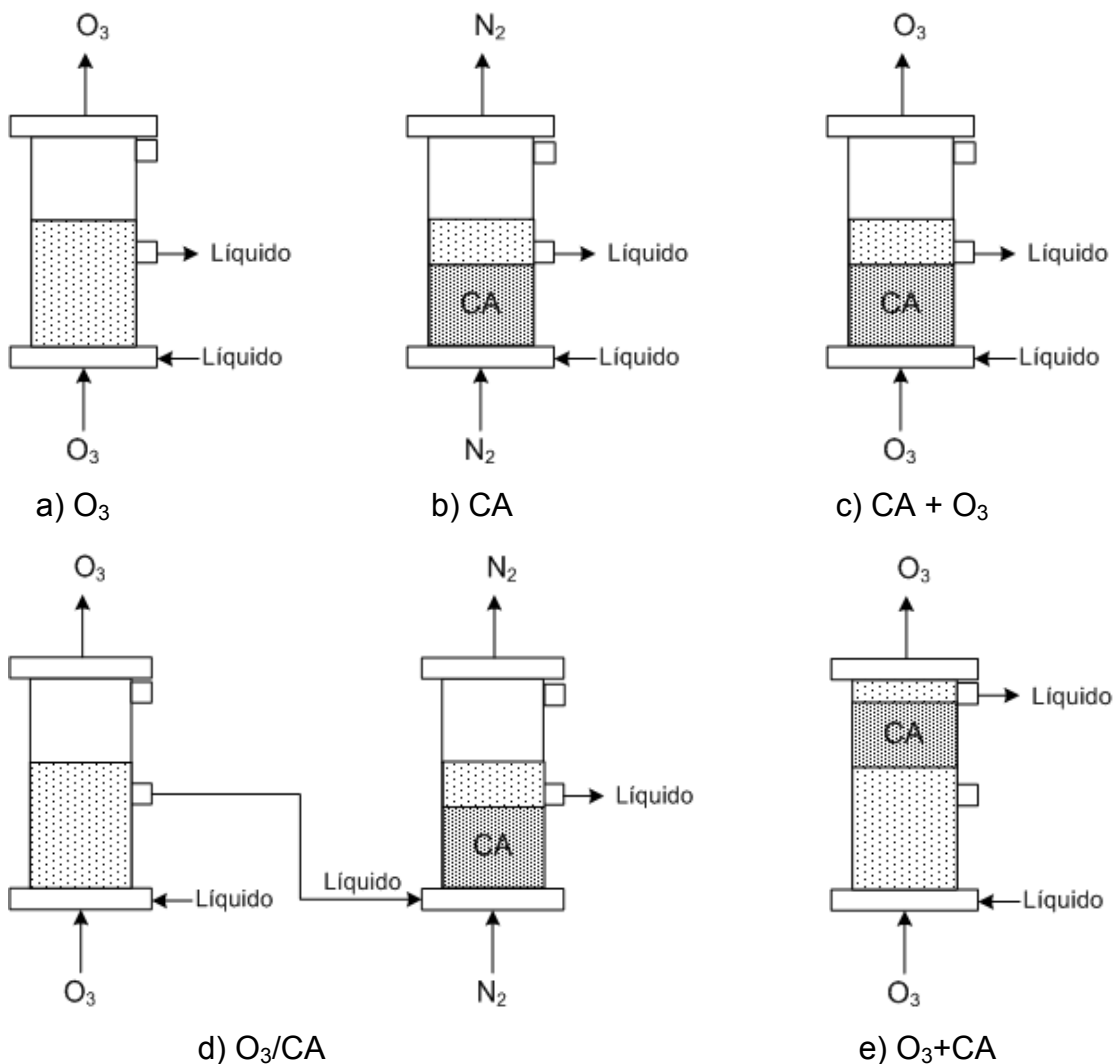


Figura 3.42 – Esquema das configurações da coluna utilizadas.

a) O₃ – Ozonização: $Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$

b) CA – Adsorção: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$

c) CA+O₃ – Carvão na parte inferior da coluna e ozono:

$$Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}, Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}, C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$$

d) O₃/CA – Ensaio em série: Ozonização:

$$Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}, Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}, C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$$

$$\text{Adsorção: } Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$$

e) O₃+CA – Carvão na parte superior da coluna e ozono:

$$Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}, Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}, C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$$

No ensaio de adsorção colocou-se o carvão activado na parte inferior da coluna e utilizou-se uma corrente de azoto para garantir que a agitação na coluna era idêntica à esperada nas outras experiências. No ensaio com ozono e carvão activado substitui-se a corrente de azoto por ozono. No ensaio em série recolheu-se o efluente resultante da ozonização da solução para posteriormente ser alimentado ao leito de adsorção. No ensaio com o carvão activado na parte superior da coluna o leito de carvão activado foi colocado em cima de um suporte de forma a permitir que na parte inferior da coluna ocorresse a ozonização da solução.

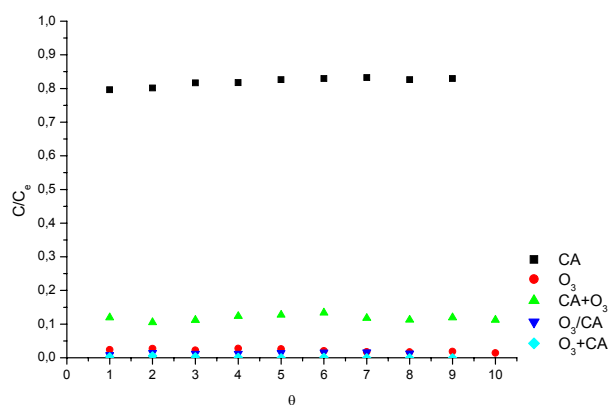
Nas diferentes configurações estudadas utilizaram-se condições operatórias que garantissem: tempo de contacto no leito de carvão activado (≈ 10 min) e quantidade de ozono fornecida por volume de solução ($\approx 94 \text{ gO}_3/\text{m}^3_{\text{solução}}$) iguais para todos os ensaios realizados. Nos ensaios de ozonização utilizou-se um tempo de contacto (≈ 18 min) igual ao esperado na parte inferior da coluna no ensaio em que se utiliza carvão na parte superior da coluna.

Utilizou-se um leito com 10 g de carvão activado parcialmente saturado para garantir que os resultados obtidos nos diferentes ensaios se mantinham constantes e utilizou-se sempre o mesmo carvão activado em todos os ensaios.

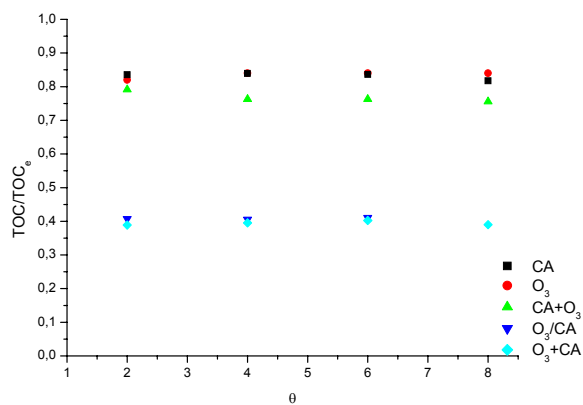
Foram realizados ensaios com o corante ácido, corante reactivo e com o efluente ER1.

3.5.1 Corante ácido

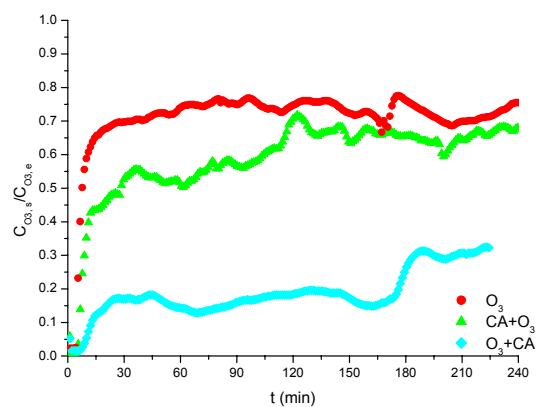
Na Figura 3.43 estão representados os resultados experimentais obtidos de remoção de cor, TOC e evolução de ozono à saída nas diferentes configurações estudadas.



a)



b)



c)

Figura 3.43 - Resultados experimentais de remoção de a) cor e b) TOC e c) ozônio à saída obtidos nas diferentes configurações estudadas para o corante ácido ($C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$).

Na Figura 3.44 estão representados os resultados obtidos em estado estacionário de remoção de cor e TOC nas diferentes configurações estudadas.

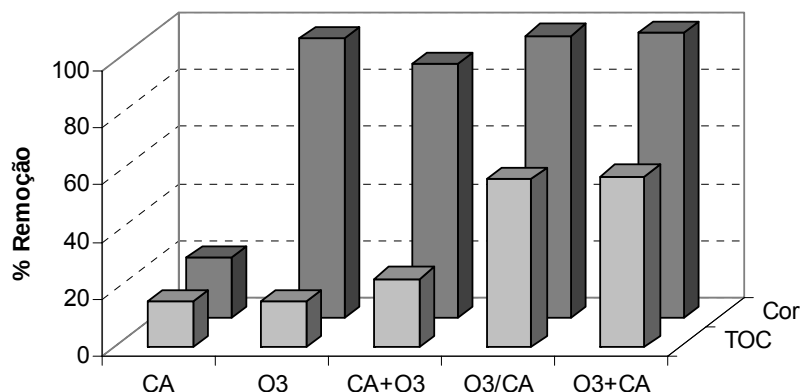


Figura 3.44 - Remoção de cor e TOC obtida em estado estacionário nas diferentes configurações estudadas para o corante ácido ($C_{\text{corante, e}} = 50 \text{ mg/L}$).

Observando os resultados obtidos conclui-se que a remoção de cor e TOC obtida é variável conforme a configuração utilizada.

Observa-se que o ensaio de ozonização apresenta eficiências de remoção de cor mais elevadas do que o ensaio em que se utiliza conjuntamente ozono e carvão activado na parte inferior da coluna. Esta diferença está relacionada com o coeficiente de transferência de massa do ozono pois, como se viu na secção 2.8, a menor transferência de massa ocorre na configuração em que se utiliza enchimento na parte inferior da coluna. Neste ensaio com enchimento observa-se que não há uma distribuição uniforme das bolhas de gás e por isso há um menor contacto do ozono com as moléculas de corante, originando uma eficiência de remoção de cor menor. No entanto, neste caso observa-se que ocorre um aumento da remoção de TOC, relativamente aos ensaios de adsorção e ozonização sozinhos. Os ensaios de ozonização e adsorção sozinhos apresentam uma eficiência de remoção de TOC de cerca de 16% e no ensaio em que se utiliza conjuntamente ozono e carvão activado na parte inferior da coluna consegue-se cerca de 24%. Esta diferença pode ser explicada pelo facto de os compostos resultantes da degradação das moléculas de corante por acção do ozono serem mais facilmente adsorvidos pelo carvão activado. Pode-se ainda

colocar a hipótese de o carvão promover a decomposição do ozono a radicais hidroxilo que são menos selectivos para a descoloração mas que promovem a mineralização da solução.

Observa-se também que as eficiências de remoção de cor nas configurações de só ozonização, em série e com carvão activado na parte superior da coluna são praticamente coincidentes: 98, 99 e 100%, respectivamente. Conclui-se que o efeito da presença de carvão activado é mascarado pela acção altamente eficaz do ozono no que respeita à descoloração de soluções, mas o mesmo já não acontece relativamente à remoção de TOC. Observa-se que há um aumento significativo da remoção de TOC nos ensaios em série e com o carvão na parte superior da coluna, obtendo-se eficiências em estado estacionário de 59 e 60%, respectivamente. Apesar do carvão activado se encontrar quase saturado para adsorver as moléculas de corante ainda apresenta uma elevada capacidade de adsorção para os compostos resultantes da degradação do corante por acção do ozono. Este facto pode ser explicado pelo elevado tamanho das moléculas de corante, que causará fortes limitações à transferência de massa, e em compensação as moléculas dos produtos de degradação são mais pequenas, contribuindo desta forma para a diminuição do TOC em solução. Por outro lado, existem estudos na literatura [69, 70] que demonstraram a capacidade dos carvões activados catalisarem a decomposição do ozono em espécies altamente oxidantes aumentando a remoção de matéria orgânica. Assim, o aumento da eficiência de remoção de TOC deve-se ao facto de o carvão activado actuar não só como adsorvente mas também como catalisador do processo.

Relativamente ao consumo de ozono, observando a Figura 3.43 c), verifica-se que o menor consumo de ozono se obtém para o ensaio de ozonização e que o maior consumo se verifica para o ensaio em que se utiliza o carvão na parte superior da coluna, no entanto, o consumo de ozono resultante da degradação do corante neste ensaio deve ser praticamente igual ao obtido no ensaio só de ozonização. Como já foi referido anteriormente, a diferença encontrada nos resultados obtidos está relacionada com a acção catalítica do carvão activado que promove a decomposição das moléculas de ozono.

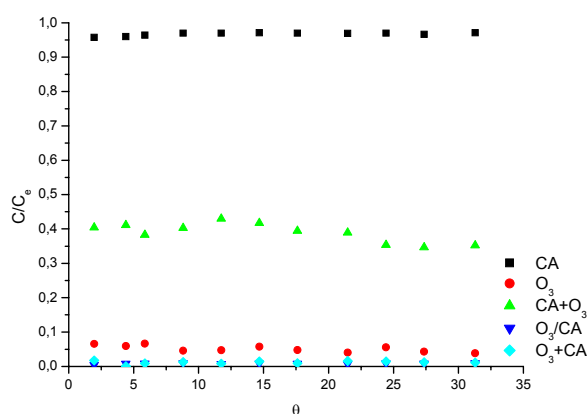
Conclui-se que os melhores resultados são obtidos quando se utiliza a configuração com o carvão activado na parte superior da coluna, ocorrendo a

ozonização na parte inferior. Esta configuração além de permitir eficiências de remoção de cor e TOC elevadas, permite obter baixa concentração de ozono na corrente de saída. Quanto menor for a quantidade de ozono na corrente de saída, maior será o seu aproveitamento e menores serão os custos operatórios de degradação do ozono.

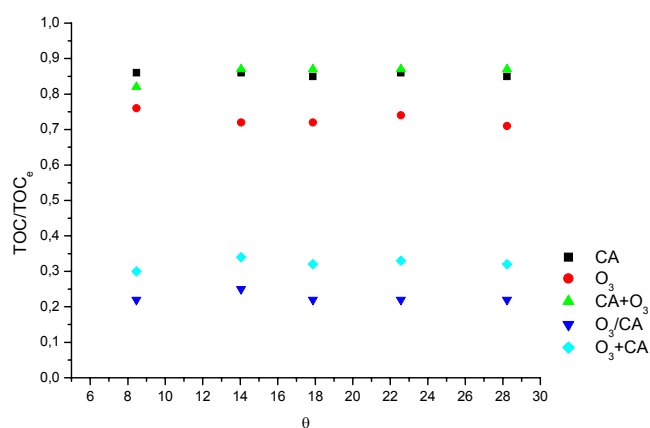
Contrariamente ao esperado, os resultados obtidos permitem concluir que praticamente não há um efeito sinérgico quando a ozonização é realizada na presença de carvão activado, uma vez que as eficiências de remoção na configuração em série (resultados obtidos pela soma das contribuições da ozonização e da adsorção) são praticamente iguais às obtidas no ensaio com carvão na parte superior da coluna; no entanto, observa-se que os resultados obtidos nos ensaios com ozono e carvão conjuntamente são melhores do que os obtidos quando se utilizam os processos sozinhos.

3.5.2 Corante reactivo

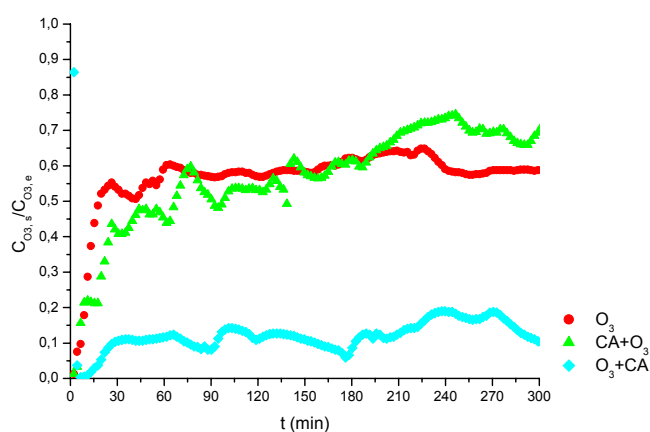
Os resultados experimentais de remoção de cor e TOC e evolução de ozono à saída obtidos nas diferentes configurações estudadas estão representados na Figura 3.45.



a)



b)



c)

Figura 3.45 - Resultados experimentais de remoção de a) cor e b) TOC e c) ozônio à saída obtidos nas diferentes configurações estudadas para o corante reactivo ($C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$).

Na Figura 3.46 estão representados os resultados obtidos em estado estacionário de remoção de cor e TOC nas diferentes configurações estudadas.

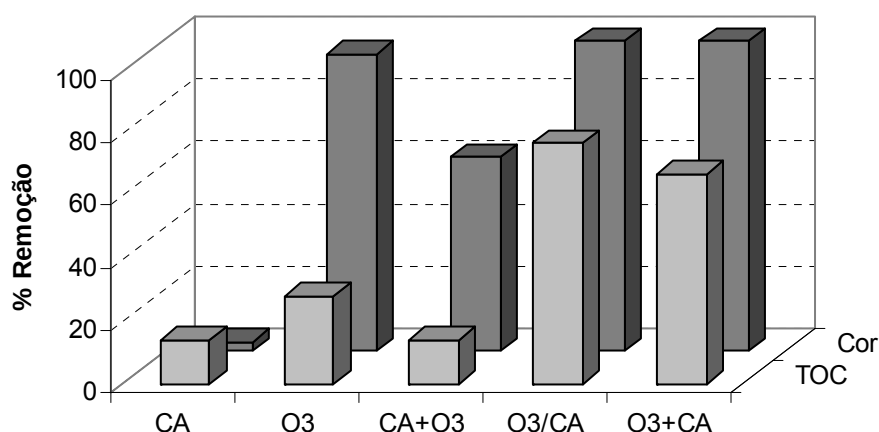


Figura 3.46 - Remoção de cor e TOC obtida em estado estacionário nas diferentes configurações estudadas para o corante reactivo ($C_{\text{corante, e}} = 50 \text{ mg/L}$).

Tal como foi observado para o corante ácido conclui-se que a remoção de cor e TOC obtida é variável consoante a configuração utilizada.

Observando a Figura 3.46 verifica-se que o ensaio de ozonização apresenta eficiências de remoção de cor e TOC mais elevadas do que o ensaio em que se utiliza conjuntamente ozono e carvão activado na parte inferior da coluna. Como já foi explicado anteriormente, esta diferença está relacionada com o facto do coeficiente de transferência de massa do ozono ser menor neste caso. Observa-se também que o carvão activado apresenta uma capacidade de adsorção muito baixa para este corante. O ensaio de adsorção apresenta uma eficiência de remoção de cor inferior à remoção de TOC, isto poderá estar relacionado com o facto de este corante ser um corante comercial e ser constituído por outras moléculas que não contribuem para a cor mas que contribuem para o TOC da solução.

As eficiências de remoção de cor nas configurações em série e com carvão activado na parte superior da coluna são coincidentes, 99%, e são superiores à obtida no ensaio só de ozonização, 95%. Conclui-se que a presença de carvão activado melhora a descoloração de soluções e exibe um efeito muito significativo na remoção de TOC. Observa-se um aumento significativo da remoção de TOC nos ensaios em série e com o carvão na parte superior da coluna, obtendo-se eficiências de remoção de 77 e 67%, respectivamente, comparadas com a

ozonização e adsorção sozinhas que apresentam eficiências de remoção de TOC de 28 e 14%, respectivamente. Este aumento pode ser explicado pelo facto do carvão activado adsorver mais facilmente os subprodutos resultantes da degradação do corante do que o corante.

Observando a Figura 3.45 c) verifica-se que o menor consumo de ozono se obtém nos ensaios de ozonização e no que se utiliza o carvão na parte inferior da coluna e que o maior consumo se verifica para o ensaio em que se utiliza o carvão na parte superior da coluna; no entanto, o consumo de ozono resultante da degradação do corante neste ensaio deve ser igual ao obtido no ensaio só de ozonização. Como já foi referido anteriormente, a diferença encontrada nos resultados obtidos está relacionada com a acção catalítica do carvão activado que promove a decomposição das moléculas de ozono.

Para este corante conclui-se que a configuração em série permite obter eficiências de remoção de cor e TOC mais elevadas que as restantes configurações. Por esta razão, conclui-se que não existe um efeito sinérgico quando se utiliza ozono e carvão activado conjuntamente.

3.5.3 Efluente real

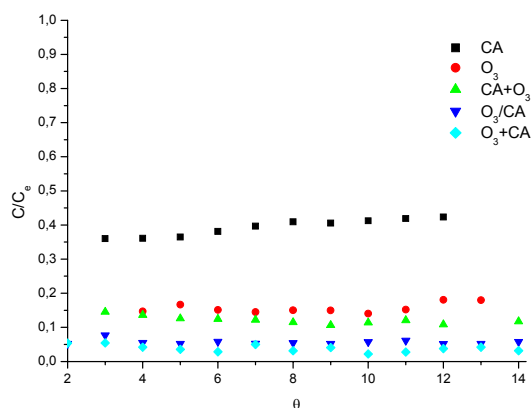
O efluente utilizado para a realização destes ensaios foi submetido previamente a um tratamento biológico com o objectivo de remover a matéria orgânica: ER1 – efluente têxtil bruto tratado biologicamente num reactor airlift piloto. Os parâmetros da amostra recolhida após o tratamento biológico são apresentados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após o tratamento biológico, efluente ER1.

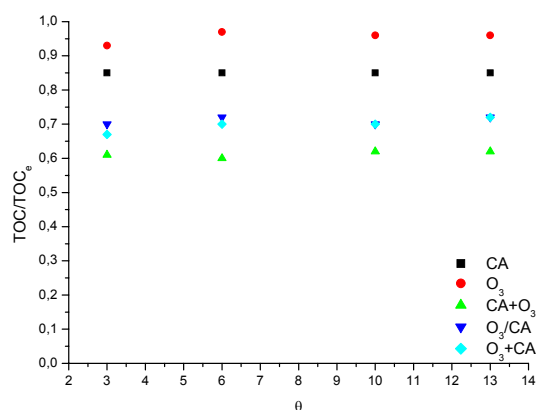
	ER1
pH	7,7
Condutividade (mS/cm)	2,8
CQO (mg/L)	258
TOC (mg/L)	91
α (254) (m^{-1})	1820
α (436) (m^{-1})	175
α (525) (m^{-1})	125
α (620) (m^{-1})	94

α (λ) – coeficiente de absorção espectral (absorção por unidade de percurso óptico) de acordo com a norma ISO7887:1994.

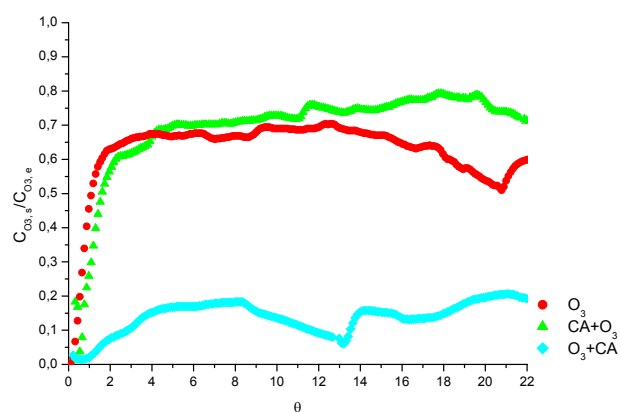
As curvas de remoção de cor ao longo do tempo, em todos os comprimentos de onda, apresentam um comportamento idêntico mas apresentam eficiências de remoção diferentes, a eficiência de remoção mais elevada é obtida para o comprimento de onda de 620 nm. Por este motivo não vão ser aqui apresentados todos os resultados, mas apenas os obtidos para esse comprimento de onda (Figura 3.47 a)). Nas Figura 3.47 b) e c) estão representados os resultados obtidos de remoção de TOC e de ozono à saída, respectivamente.



a)



b)



c)

Figura 3.47 - Resultados experimentais de remoção de a) cor a 620 nm, b) TOC e c) ozônio à saída obtidos nas diferentes configurações estudadas para o efluente ER1.

Na Figura 3.48 estão representados os resultados obtidos em estado estacionário de remoção de cor e TOC nas diferentes configurações estudadas.

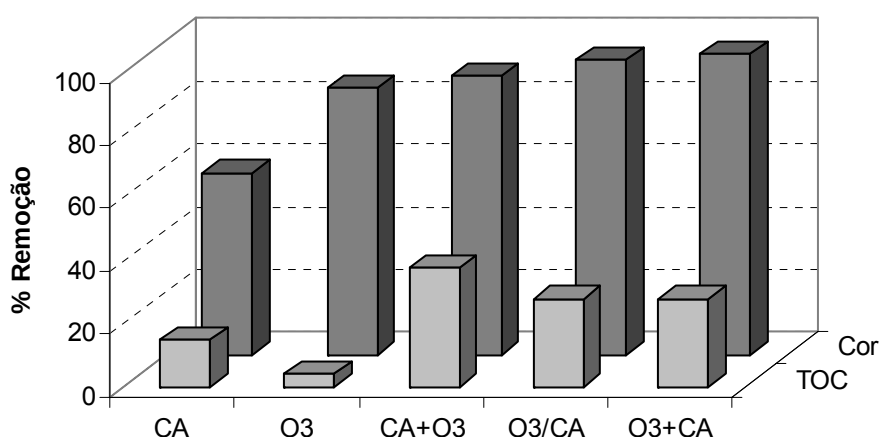


Figura 3.48 - Remoção de cor e TOC obtida em estado estacionário nas diferentes configurações estudadas para o efluente ER1.

Tal como já tinha sido observado para os corantes, observa-se que as eficiências de remoção dependem da configuração utilizada.

Observa-se que o ensaio em que se utiliza conjuntamente ozono e carvão activado na parte inferior da coluna apresenta eficiências de remoção de cor ligeiramente mais elevadas do que o ensaio de ozonização (89 e 85%, respectivamente), apesar do coeficiente de transferência de massa do ozono ser superior no ensaio de ozonização. Verifica-se ainda que esta configuração apresenta uma eficiência de remoção de TOC mais elevada quando comparada com os ensaios só de ozonização e só adsorção (4 e 15%, respectivamente).

Observa-se também que as eficiências de remoção de cor nas configurações em série e com carvão activado na parte superior da coluna são superiores às obtidas nas restantes configurações, apresentando eficiências de 94 e 96%, respectivamente. Conclui-se que, para este tipo de efluente, a presença de carvão activado melhora a descoloração da solução e a remoção de TOC. Nos ensaios em série e com o carvão na parte superior da coluna a eficiência de remoção de TOC é 28% que é superior às obtidas nos ensaios só de ozonização e só adsorção, mas é inferior à obtida no ensaio de adsorção e ozonização com carvão na parte inferior da coluna. Esta diferença pode ser explicada pelo facto de os compostos resultantes da degradação do efluente por acção do ozono serem menos adsorvidos pelo carvão activado.

Relativamente ao consumo de ozono, observando a Figura 3.47 c), verifica-se que o menor consumo de ozono se obtém para o ensaio de ozonização conjunta com carvão na parte inferior da coluna, facto que está relacionado com o coeficiente de transferência de massa do ozono, que é inferior neste caso. As bolhas de gás são maiores e não apresentam uma distribuição uniforme promovendo um contacto menor com o efluente, e por esta razão há mais ozono que deixa a coluna sem reagir. Verifica-se que o ensaio em que se utiliza o carvão na parte superior da coluna apresenta o maior consumo. A diferença encontrada entre os resultados obtidos está relacionada com a acção catalítica do carvão activado que promove a decomposição das moléculas de ozono.

Conclui-se que a configuração com ozono e carvão na parte inferior da coluna permite obter uma eficiência de remoção de TOC superior mas a configuração com o carvão activado na parte superior da coluna, ocorrendo a ozonização na parte inferior, permite obter eficiências de remoção de cor ligeiramente mais elevadas e uma concentração de ozono na corrente de saída mais baixa.

Tal como já tinha sido verificado para os corantes, conclui-se que não ocorre um efeito sinérgico quando a ozonização é utilizada conjuntamente com o carvão activado porque os resultados obtidos pela soma das contribuições da ozonização e da adsorção (ensaio em série) são praticamente iguais aos obtidos nos ensaios com ozono e carvão conjuntamente.

3.6 Ciclos de adsorção do carvão activado

Foram realizados diferentes ensaios sequenciais com o objectivo de avaliar a possibilidade de dessorção dos compostos adsorvidos no carvão activado nos ensaios de adsorção do corante ácido e do efluente ER1.

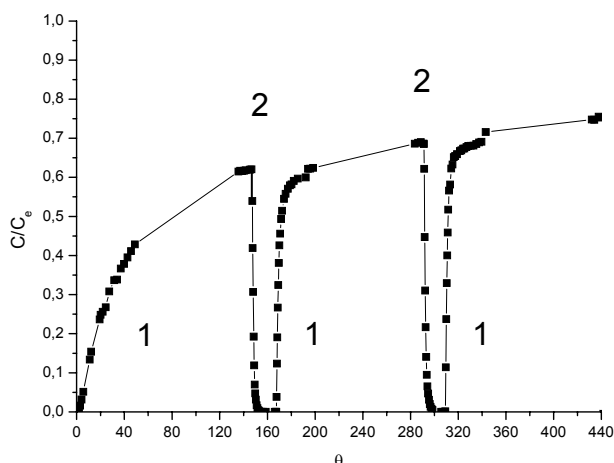
Estudou-se a possibilidade de dessorção do corante ácido e do efluente ER1 utilizando apenas água destilada nas mesmas condições operatórias em que foram realizados os ensaios de adsorção.

3.6.1 Corante ácido

Com o objectivo de avaliar se o processo de adsorção é irreversível, ou seja, avaliar se não ocorre dessorção dos compostos adsorvidos no carvão activado, realizou-se a seguinte experiência. Colocou-se 10 g de carvão activado na coluna e introduziu-se uma corrente de corante ácido com concentração de 50 mg/L a um caudal de 5 cm³/min e uma corrente de azoto até se obter um grau de saturação do leito de carvão activado superior a 0,60. De seguida introduziu-se uma corrente de água destilada nas mesmas condições operatórias durante 180 min. No final deste tempo introduziu-se novamente uma corrente de corante ácido e após se obter um grau de saturação do leito de 0,70 voltou-se a introduzir uma corrente de água destilada durante 180 min. Seguidamente introduziu-se a corrente de corante ácido. Com este procedimento pretendia-se avaliar se ocorria dessorção dos compostos adsorvidos no carvão activado e se os resultados obtidos após a introdução da corrente de corante ácido no leito eram idênticos aos obtidos antes de se introduzir a corrente de água destilada.

A evolução da remoção de cor do corante ácido foi seguida por espectrofotometria de UV/Vis, registando-se o valor da absorvância das amostras recolhidas ao longo do tempo, ao comprimento de onda fixo de 566 nm.

Os resultados experimentais obtidos estão representados na Figura 3.49.



1 - Adsorção do corante ácido: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$

2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$

Figura 3.49 – Resultados experimentais de remoção de cor obtidos durante os ensaios cíclicos de adsorção do corante ácido seguida de passagem de uma corrente de água destilada.

Observa-se na Figura 3.49 que o leito de carvão activado vai ficando saturado ao longo do tempo, diminuindo por isso a eficiência de remoção de cor. Observa-se também que quando se introduz uma corrente de água destilada na coluna, após algum tempo de passagem, apenas sai água do leito e que quando se introduz novamente uma corrente de corante ácido o valor da relação C/C_e volta ao ponto em que estava antes da introdução da corrente de água destilada. Os ensaios realizados permitem concluir que a adsorção do corante ácido é irreversível porque não ocorre dessorção deste e que se obtém o mesmo valor de C/C_e quando se reinicia o processo de adsorção.

3.6.2 Efluente real

Com o objectivo de avaliar a possibilidade de dessorção dos compostos adsorvidos no carvão activado utilizado na adsorção de um efluente real foram realizados ensaios nas mesmas condições operatórias dos ensaios realizados

com o corante ácido, embora se tenha efectuado apenas uma passagem da corrente de água destilada.

O efluente utilizado para a realização destes ensaios foi o efluente ER1. Os parâmetros da amostra recolhida após o tratamento biológico são apresentados na Tabela 3.15.

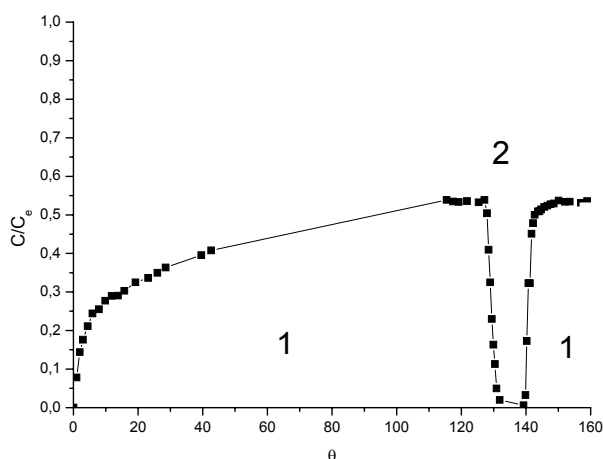
Tabela 3.15 – Parâmetros do efluente têxtil industrial após o tratamento biológico.

	ER1
pH	7,7
Condutividade (mS/cm)	2,8
CQO (mg/L)	258
TOC (mg/L)	91
α (254) (m^{-1})	1820
α (436) (m^{-1})	175
α (525) (m^{-1})	125
α (620) (m^{-1})	94

α (λ) – coeficiente de absorção espectral (absorção por unidade de percurso óptico) de acordo com a norma ISO7887:1994.

A evolução da remoção de cor do efluente foi seguida por espectrofotometria de UV/Vis, registando-se os espectros das amostras recolhidas à saída da coluna ao longo do tempo e o valor da absorvância aos comprimentos de ondas fixos de 436, 525 e 620 nm. Simultaneamente foram recolhidas amostras ao longo do processo para análise do teor em carbono orgânico total. Adicionalmente, também foram registados os valores da absorvância a 254 nm, referente à matéria orgânica aromática.

Em todos os comprimentos de onda, tal como se esperava, as curvas de remoção de cor ao longo do tempo são idênticas. Por este motivo apenas se apresentam na Figura 3.50 os resultados obtidos para o comprimento de onda de 620 nm.



1 - Adsorção do efluente ER1: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$

2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$

Figura 3.50 – Resultados experimentais de remoção de cor, a 620 nm, obtidos durante os ensaios cíclicos de adsorção do efluente ER1 seguido de passagem de uma corrente de água destilada.

Observando a Figura 3.50 conclui-se que a adsorção do efluente é praticamente irreversível porque não ocorre dessorção deste quando apenas se faz passar água destilada e que se obtém o mesmo valor de C/C_e quando se reinicia o processo de adsorção do efluente. Resultados semelhantes foram obtidos no que se refere à remoção de TOC.

O comportamento do carvão activado na adsorção do efluente ER1 é semelhante ao observado para o corante ácido.

3.7 Ciclos de regeneração do carvão

A combinação do processo de adsorção e ozonização num único processo para além de remediar as desvantagens inerentes aos dois processos considerados individualmente, tem vindo a ser sugerida na literatura como um método de regeneração do carvão activado *in situ* [67, 68, 72]. Como o ozono tem um elevado poder de oxidação pode reagir com as espécies adsorvidas na superfície do carvão activado, removendo-as assim da superfície. A reacção pode ocorrer

directamente ou através de radicais livres originados pela decomposição do ozono na superfície do carvão. No entanto, de acordo com alguns trabalhos recentes [63, 72] o ozono pode modificar as propriedades superficiais do carvão activado tais como a área superficial específica, o volume de poros e os grupos funcionais da superfície.

Neste trabalho, foram realizados alguns ensaios com o objectivo de avaliar o possível efeito regenerativo do ozono quer em fase líquida quer em fase gasosa, sobre o carvão activado. As experiências realizadas consistiram numa série de ensaios consecutivos em que foi utilizado o mesmo carvão activado. Os ensaios de regeneração foram realizados nas mesmas condições operatórias dos ensaios de adsorção e ozonização. Utilizou-se ozono e água destilada para avaliar a possibilidade de regeneração em fase líquida e ozono gasoso para avaliar a possibilidade de regeneração em fase gasosa, utilizando diferentes concentrações de ozono. Foram realizados ensaios de regeneração do carvão activado, utilizado na adsorção do corante ácido e do efluente ER1, por acção do ozono.

3.7.1 Regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do corante ácido

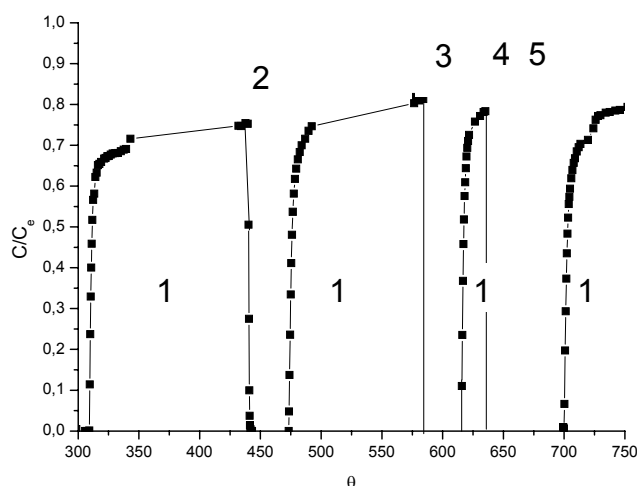
Utilizou-se a seguinte sequência de operações:

1. Colocou-se 10 g de carvão activado na coluna.
2. Introduziu-se uma corrente de corante ácido com concentração de 50 mg/L com caudal de 5 cm³/min e uma corrente de azoto com $Q_G = 10$ cm³/min (zona 1 na Figura 3.51).
3. Após se atingir uma relação de C/C_e superior a 0,70 substitui-se a corrente de corante ácido por água destilada e a corrente de azoto por ozono com concentração de 50 g/m³ durante 300 min. Ao fim deste tempo manteve-se a corrente de água destilada durante 30 min para remover o ozono que se encontrava no interior da coluna (zona 2 na Figura 3.51).

4. Introduziu-se uma corrente de corante ácido com concentração de 50 mg/L e com caudal de 5 cm³/min e uma corrente de azoto com $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ (zona 1 na Figura 3.51).
5. Após se verificar uma estabilização do valor de C/C_e retirou-se a solução de corante da coluna e substitui-se a corrente de azoto por ozono com concentração de 50 g/m³ durante 300 minutos (zona 3 na Figura 3.51).
6. Introduziu-se a corrente de água destilada e de azoto e quando a coluna ficou cheia introduziu-se a corrente de corante ácido até se verificar uma estabilização do valor de C/C_e (zona 1 na Figura 3.51).
7. Retirou-se a solução de corante da coluna e aumentou-se o caudal de azoto para 100 cm³/min durante 300 min com o objectivo de secar o leito de carvão activado (zona 4 na Figura 3.51).
8. Substitui-se a corrente de azoto por uma corrente de ozono com uma concentração inicial de 50 g/m³ durante 300 minutos (zona 5 na Figura 3.51).
9. Introduziu-se uma corrente de água destilada com $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e de azoto com $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ e quando a coluna ficou cheia introduziu-se a corrente de corante ácido até se verificar uma estabilização do valor de C/C_e (zona 1 na Figura 3.51).

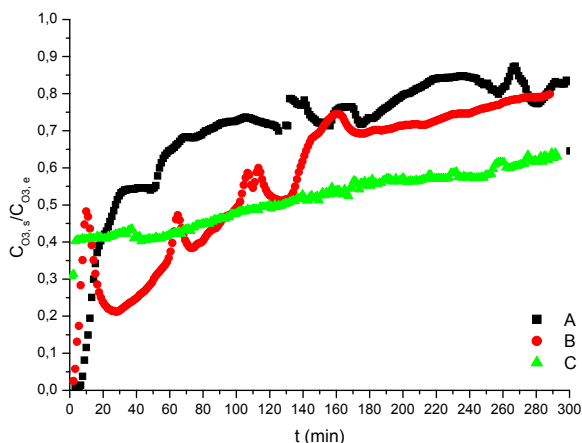
A concentração do corante ácido à saída da coluna ao longo do tempo foi analisada por espectrofotometria de UV/Vis.

Na Figura 3.51 apresenta-se a evolução da remoção de cor obtida nos diferentes ensaios realizados e na Figura 3.52 estão representados os consumos de ozono.



- 1 – Adsorção do corante ácido: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$,
Azoto: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$
- 2 – Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{O}_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$
- 3 – Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{O}_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$
- 4 – Azoto: $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$
- 5 – Ozono: $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{O}_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$

Figura 3.51 – Resultados experimentais de remoção de cor do corante ácido obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono.



- A) $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{O}_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$
- B) $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{O}_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$
- C) $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{O}_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$

Figura 3.52 – Resultados experimentais de ozono à saída durante os ciclos de regeneração do carvão activado, utilizado na adsorção do corante ácido, com ozono.

De acordo com o que vem descrito na literatura [67, 68], seria de esperar que houvesse alguma regeneração do carvão activado submetido a uma corrente de ozono, permitindo que o carvão activado apresentasse desempenhos semelhantes ao longo do tempo. No entanto, ao contrário do que seria de esperar, observa-se que a capacidade de adsorção do carvão activado vai diminuindo ao longo do tempo. Observando a Figura 3.51, conclui-se que não ocorre regeneração do carvão activado por acção do ozono quer em fase líquida quer em fase gasosa. Este resultado pode-se justificar não só pela aparente incapacidade do ozono para decompor o corante adsorvido, mas também pelas alterações que o ozono provoca nas características superficiais do carvão activado. Num estudo recente Valdés et al [63] reportaram que a utilização de ozono e carvão activado conduz a modificações nas propriedades químicas superficiais do carvão activado e nas características texturais e de adsorção. A exposição prolongada do carvão ao ozono transforma os sítios básicos em sítios ácidos. A modificação da distribuição dos grupos oxigenados na superfície do carvão activado influencia as propriedades de adsorção do carvão original. O ozono oxida o carvão activado originando grupos ácidos à superfície, tais como, anidridos, lactonas e ácidos carboxílicos. Consequentemente, há uma diminuição da basicidade e um aumento da acidez do carvão. O ataque do ozono e o aumento da quantidade de grupos oxigenados na superfície do carvão provocam uma diminuição da sua área superficial. Também num estudo recente, Faria et al [60] concluíram que a química superficial do carvão activado tem um papel fundamental na adsorção de corantes e verificaram que para este corante os melhores adsorventes são os que apresentam características básicas. Com base nestes estudos conclui-se que a exposição do carvão ao ozono confere ao carvão características ácidas, diminuindo por isso a sua capacidade de adsorção para este corante.

3.7.2 Regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do efluente

Realizaram-se diferentes ensaios com o objectivo de avaliar a possibilidade de regeneração do carvão activado utilizado no tratamento do efluente ER1 por

acção do ozono. A experiência realizada consistiu numa série de ensaios consecutivos utilizando ozono e água destilada para avaliar a possibilidade de regeneração em fase líquida e ozono gasoso, para avaliar a possibilidade de regeneração em fase gasosa, utilizando o mesmo carvão activado.

O efluente utilizado para a realização destes ensaios foi o efluente ER1, cujos parâmetros foram já apresentados na Tabela 3.15.

Utilizou-se a seguinte sequência de operações:

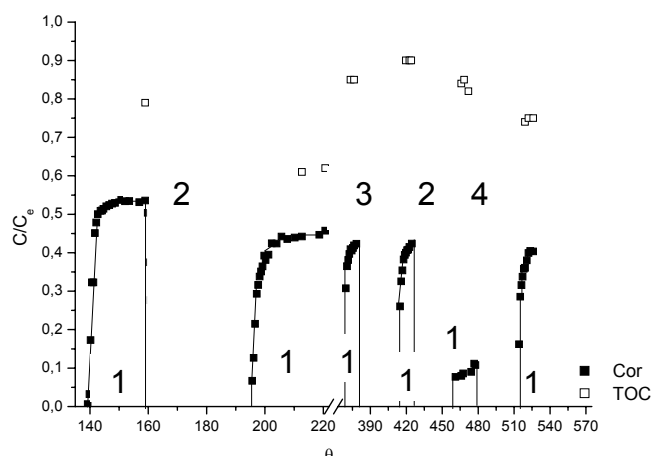
1. Colocou-se 10 g de carvão activado na coluna.
2. Introduziu-se uma corrente de efluente com caudal de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e uma corrente de azoto com $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ (zona 1 na Figura 3.53).
3. Após se atingir uma relação de C/C_e superior a 0,50 substitui-se a corrente de efluente por água destilada e a corrente de azoto por ozono com uma concentração de 50 g/m^3 durante 300 min. Ao fim deste tempo manteve-se a corrente de água destilada durante 30 min para remover o ozono que se encontrava no interior da coluna (zona 2 na Figura 3.53).
4. Introduziu-se a corrente de efluente com caudal de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e uma corrente de azoto com $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ até se verificar uma estabilização do valor de C/C_e (zona 1 na Figura 3.53).
5. No dia seguinte, introduziu-se novamente a corrente de efluente com caudal de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e uma corrente de azoto com $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ até se verificar uma estabilização do valor de C/C_e (zona 1 na Figura 3.53).
6. Retirou-se o efluente da coluna e substitui-se a corrente de azoto por ozono com uma concentração de 50 g/m^3 e com $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 300 min (zona 3 na Figura 3.53).
7. Introduziu-se uma corrente de água destilada e de azoto e quando a coluna ficou cheia introduziu-se a corrente de efluente até se verificar uma estabilização do valor de C/C_e (zona 1 na Figura 3.53).
8. Com o objectivo de confirmar os resultados obtidos anteriormente, introduziu-se uma corrente de água destilada com $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e ozono com uma concentração de 50 g/m^3 e $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 300 min. Ao fim deste tempo manteve-se a corrente de água destilada durante 30 min

para remover o ozono que se encontrava no interior da coluna (zona 2 na Figura 3.53).

9. Introduziu-se uma corrente de efluente com caudal de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e uma corrente de azoto com $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ até se verificar uma estabilização do valor de C/C_e (zona 1 na Figura 3.53).
10. Introduziu-se uma corrente de água destilada com $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e ozono com uma concentração de 75 g/m^3 e $Q_G = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$, triplicando-se desta forma a quantidade de ozono fornecida por unidade de volume de líquido, durante 300 min. Ao fim deste tempo manteve-se a corrente de água destilada durante 30min para remover o ozono que se encontrava no interior da coluna (zona 4 na Figura 3.53).
11. Introduziu-se uma corrente de efluente com caudal de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e uma corrente de azoto com $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ até se verificar uma estabilização do valor de C/C_e (zona 1 na Figura 3.53).

A evolução da remoção de cor do efluente foi seguida por espectrofotometria de UV/Vis, registando-se os espectros das amostras recolhidas ao longo do tempo e o valor da absorvância aos comprimentos de ondas fixos de 436, 525 e 620 nm. Simultaneamente foram recolhidas amostras ao longo do tempo para análise do teor em carbono orgânico total.

Como já foi referido anteriormente, as curvas de remoção de cor em todos os comprimentos de onda apresentam um comportamento idêntico ao longo do tempo. Por esta razão não vão ser aqui apresentadas as representações gráficas correspondentes. Apresentam-se apenas os resultados obtidos para um comprimento de onda. Os resultados experimentais obtidos de remoção de cor para o comprimento de onda de 620 nm e de remoção de TOC estão representados na Figura 3.53.



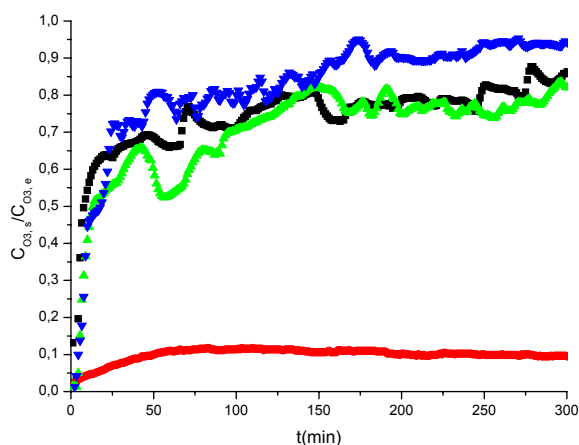
1 - Adsorção do efluente ER1: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Azoto: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$

2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$

3 - Ozono: $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$

4 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 75 \text{ g/m}^3$

Figura 3.53 – Resultados experimentais de remoção de cor e TOC do efluente ER1 obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono.



A) $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$

B) $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$

C) $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$

D) $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_G = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 75 \text{ g/m}^3$

Figura 3.54 – Resultados experimentais de ozono à saída obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado, utilizado na adsorção do efluente ER1, com ozono.

Na Figura 3.53 observa-se que quando se utiliza uma corrente de ozono em fase líquida há alguma regeneração do carvão activado porque a remoção de cor e TOC aumentam aproximadamente 10% e 15%, respectivamente. Quando se utiliza ozono em fase gasosa não ocorre qualquer tipo de regeneração do carvão uma vez que se obtém a mesma remoção de cor, observando-se ainda uma diminuição da remoção de TOC de 15% para 10%, após a passagem da corrente gasosa de ozono.

Realizou-se um novo ensaio, nas mesmas condições operatórias do ensaio de regeneração com ozono em fase líquida, com o objectivo de confirmar os resultados obtidos, verificando-se novamente um aumento da remoção de cor em relação ao valor em que se encontrava antes deste ensaio. Observou-se também que a eficiência de remoção de TOC voltou aos 15%, como estava antes de se utilizar a corrente de ozono gasosa. Confirmando-se desta forma que quando se utiliza ozono em fase líquida há uma regeneração parcial do carvão activado. No ensaio realizado em que se triplicou a quantidade de ozono fornecida por volume de líquido esperava-se um aumento da eficiência de remoção; no entanto, observa-se que nestas condições a eficiência de remoção de cor diminui mas há um aumento da eficiência de remoção de TOC, que aumenta para 25%. A diferença dos resultados obtidos está relacionada com a dose de ozono aplicada. Segundo Valdés et al [63] quanto maior a dose de ozono aplicada, maior é a oxidação do carvão, menor é a área superficial e o volume de microporos, causada pela introdução de grupos ácidos à superfície do carvão que obstruem a entrada dos microporos e, consequentemente, a capacidade de adsorção do carvão diminui. Álvarez et al [72] também constataram que a dose de ozono aplicada influenciava o desempenho de regeneração do carvão.

Observando a Figura 3.54 verifica-se que no ensaio em que se utiliza a corrente gasosa o consumo de ozono é maior. Este facto está relacionado com a acção catalítica do carvão activado que promove a decomposição das moléculas de ozono. Esta acção é muito mais evidente quando se utiliza ozono na fase gasosa. Existem estudos na literatura [69, 70, 74] que demonstraram a capacidade dos carvões catalisarem a decomposição do ozono.

Conclui-se, assim, que quando se utiliza ozono em fase líquida ocorre regeneração parcial do carvão activado, removendo alguns dos compostos

adsorvidos, mas se a dose de ozono aplicada for elevada há um efeito negativo na capacidade de adsorção do carvão activado, provavelmente devido à elevada produção de grupos oxigenados na superfície do carvão activado. Por esta razão deve ser estimada uma dose óptima de ozono para cada sistema.

4 Conclusões e sugestões de trabalho futuro

De acordo com os resultados experimentais, podem ser estabelecidas as seguintes conclusões:

1. A ozonização é eficiente na descoloração de soluções, mas é consideravelmente menos eficiente em termos de remoção de TOC.
2. Para a solução de corante ácido seleccionada e para todas as condições de operação testadas, a eficiência de descoloração aumenta com o aumento da dose de ozono aplicada. Para a concentração típica de corantes, um consumo de aproximadamente $25 \text{ gO}_3/\text{m}^3_{\text{solução}}$ mostrou ser o valor óptimo, se o balanço entre a eficiência da remoção de cor e os custos de operação for considerado.
3. O aumento da concentração de corante implica o aumento da dose de ozono aplicada ou do tempo de contacto para manter elevada a eficiência de descoloração.
4. O pH tem efeito na eficiência de descoloração e a sua evidência é dependente da solução ser tamponada ou não. O pH das soluções tratadas não tamponadas normalmente diminui indicando a geração de ácidos orgânicos fracos durante a ozonização. As soluções tamponadas apresentam remoções de TOC mais elevadas mas descolorações mais baixas. A remoção de cor é favorecida a pH baixo e a remoção de TOC aumenta a pH elevado.
5. A presença de sais na solução de corante ácido diminui a eficiência de descoloração mas aumenta ligeiramente a remoção de TOC.
6. A ozonização é efectiva para a descoloração da maioria dos corantes estudados, apresentando eficiências de remoção superiores a 86%, com excepção dos corantes Disperse Violet 26 e Sulphur Black 1 que apresentam eficiências de descoloração de 32% e 50%, respectivamente. Para estes corantes será necessário fornecer uma quantidade de ozono mais elevada para obter maiores eficiências de remoção.

7. As conclusões obtidas para a solução de corante ácido foram confirmadas quando a ozonização foi utilizada como tratamento terciário de efluentes têxteis submetidos previamente a tratamentos biológicos. Obtiveram-se elevadas eficiências de remoção de cor mas baixas remoções de TOC. Conclui-se que para o efluente ER2 a partir de um consumo de cerca de $25 \text{ gO}_3/\text{m}^3_{\text{solução}}$ não há uma alteração muito significativa na eficiência de remoção e para o efluente ER1 é necessário fornecer uma quantidade de ozono mais elevada para obter maiores eficiências de remoção.
8. A adsorção em carvão activado permite obter eficiências de descoloração e remoção de TOC elevadas para o corante ácido e para o efluente ER2 mas ao fim de algum tempo o carvão activado aproxima-se da saturação e a eficiência de remoção diminui drasticamente. Para o corante reactivo o carvão activado apresenta uma capacidade de adsorção muito baixa.
9. A combinação da ozonização e da adsorção em carvão activado num único processo evita as desvantagens inerentes aos dois processos considerados individualmente, permitindo obter eficiências de remoção de cor e TOC elevadas.
10. A presença de carvão activado na parte inferior da coluna na ozonização do corante ácido é mascarada pela acção altamente eficaz do ozono na descoloração de soluções não trazendo melhorias muito significativas no processo, sendo mais visível o seu efeito na mineralização obtida. Para o corante reactivo, a ozonização na presença de carvão activado, nestas condições operatórias, apresenta como vantagem relativamente aos processos individuais a melhoria da eficiência de remoção de TOC. Para o efluente ER2, a presença de carvão activado na ozonização origina também melhorias muito significativas no processo de descoloração.
11. A configuração da coluna utilizada no processo de ozonização na presença de carvão activado desempenha um papel importante nos resultados obtidos. As configurações da coluna que permitem obter eficiências de remoção de cor e TOC mais elevadas são as configurações em série e a

- configuração com carvão activado na parte superior da coluna. Quando se utiliza o leito de carvão activado na parte inferior da coluna observam-se maiores limitações à transferência de massa de ozono para o líquido.
12. O ozono sozinho permite obter eficiências de descoloração elevadas mas baixas eficiências de remoção de TOC. O carvão activado quando está parcialmente saturado não permite obter eficiências elevadas de remoção de cor e TOC. A utilização conjunta do ozono e de carvão activado parcialmente saturado permite aumentar a descoloração obtida e aumentar significativamente a eficiência de remoção de TOC.
 13. O carvão activado actua não só como adsorvente mas também como catalisador, promovendo a decomposição do ozono. No entanto, durante a ozonização a actividade catalítica do carvão diminui, provavelmente devido ao aumento do número de grupos oxigenados superficiais com carácter ácido, que reduzem as propriedades redutoras do carvão activado e, consequentemente, a sua reactividade para o ozono, impedindo a sua decomposição em fase aquosa.
 14. Os resultados obtidos permitem concluir que nas condições operatórias estudadas praticamente não ocorre um efeito sinérgico quando a ozonização é realizada na presença de carvão activado, uma vez que as eficiências de remoção nos ensaios com ozono e carvão conjuntamente são praticamente iguais às obtidas pela soma das contribuições da ozonização e adsorção (ensaio em série).
 15. A configuração com carvão activado na parte superior da coluna além de permitir eficiências de remoção de cor e TOC elevadas, permite obter uma concentração de ozono mais baixa na corrente de saída, o que corresponde ao seu melhor aproveitamento.
 16. Para as soluções coradas e efluentes avaliados, o processo de adsorção é praticamente irreversível. Quando se passa uma corrente de água destilada no leito de carvão parcialmente saturado não ocorre dessorção dos compostos adsorvidos. Quando se volta a passar uma corrente de corante ou de efluente após a passagem de água a capacidade de remoção do carvão activado volta exactamente ao mesmo ponto.

17. Quando se utiliza uma corrente gasosa ou uma corrente líquida com ozono não se observa a regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do corante ácido.
18. Quando se utiliza ozono em fase líquida há uma regeneração parcial do carvão activado utilizado na adsorção do efluente, o que não acontece quando se aumenta a quantidade de ozono fornecida.

Trabalho futuro

Nos ensaios de regeneração realizados observou-se que dependendo das condições operatórias utilizadas ocorre regeneração do carvão activado por acção do ozono. Sendo a possibilidade de regeneração *in situ* uma das vantagens deste processo deverão ser realizados mais ensaios variando a concentração de ozono e o tempo de contacto quer em fase líquida quer em fase gasosa e analisar a influência da exposição do carvão ao ozono através da realização de ensaios de adsorção e da realização de uma caracterização química e física detalhada do carvão activado.

As experiências realizadas permitiram concluir que a utilização conjunta de ozono e carvão activado é um processo com aplicabilidade prática para o tratamento terciário de efluentes têxteis previamente tratados biologicamente. Os resultados obtidos na optimização do processo deverão ser aplicados num piloto a nível industrial para validar os resultados obtidos e para avaliar a reutilização do efluente no processo fabril.

Referências Bibliográficas

1. *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry*. 2002, European Commission: Seville.
2. INETI, PNAPRI - Guia Técnico do Sector Têxtil, Lisboa 2000.
3. A Indústria Têxtil e o Ambiente - Desafios actuais do sector., Revista AEP 28 (1999).
4. *Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry*, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1996
5. Guia de Gestão Ambiental para as Indústrias Têxtil e do Vestuário - Água Industrial e Efluentes Líquidos Associação Portuguesa de Têxteis e Vestuário 2000.
6. Cooper, P., *Colour in Dyehouse Effluent*: Bradford: Society of Dyers and Colourists, 1995.
7. METCALF & EDDY, I., *Wastewater Engineering. Treatment, Disposal, and Reuse*, 3rd ed: McGraw-Hill International Editions, 1991.
8. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, *Bioresource Technology*. 77 (2001) p 247-255.
9. Oyama, S.T., *Chemical and catalytic properties of ozone*, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 42 (3) (2000) p 279-322.
10. Freeman, H.M., Editor, *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*: McGraw-Hill 1989.

11. Kasprzyk-Hordern, B., Ziolek, M., Nawrocki, J., Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Applied Catalysis B-Environmental*. 46 (4) (2003) p 639-669.
12. Sarasa, J., Cortes, S., Ormad, P., Gracia, R., Ovelleiro, J.L., Study of the aromatic by-products formed from ozonation of anilines in aqueous solution, *Water Research*. 36 (12) (2002) p 3035-3044.
13. Gao, M.T., Hirata, M., Takanashi, H., Hano, T., Ozone mass transfer in a new gas-liquid contactor-Karman contactor, *Separation and Purification Technology*. 42 (2) (2005) p 145-149.
14. Bin, A.K., Duczmal, B., Machniewski, P., Hydrodynamics and ozone mass transfer in a tall bubble column, *Chemical Engineering Science*. 56 (21-22) (2001) p 6233-6240.
15. Farines, V., Baig, S., Albet, J., Molinier, J., Legay, C., Ozone transfer from gas to water in a co-current upflow packed bed reactor containing silica gel, *Chemical Engineering Journal*. 91 (1) (2003) p 67-73.
16. Bin, A.K., Ozone dissolution in aqueous systems treatment of the experimental data, *Experimental Thermal and Fluid Science*. 28 (2004) p 395-405.
17. Kirschner, M.J., Ozone - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Electronic Release 2002.
18. B. Legube, Leitner, N.K.V., Catalytic Ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, *Catalysis Today*. 53 (1999) p 61-72.
19. Chu, W., Ma, C.W., Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, *Water Research*. 34 (12) (2000) p 3153-3160.
20. Lin, J.J., Kawai, A., Nakajima, T., Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone, *Applied Catalysis B-Environmental*. 39 (2) (2002) p 157-165.

21. Rivas F. J., Beltran, F.J., Carbajo, M., Gimeno, O., Homogeneous Catalyzed Ozone Decomposition in the Presence of Co(II), *Ozone-Science & Engineering*. 25 (2003) p 261-271.
22. Sotelo, J.L., Beltran, F.J., Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Ozone Decomposition in Water - Kinetic-Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 26 (1) (1987) p 39-43.
23. Jans, U., Hoigné, J., Atmospheric water: transformation of ozone into OH-radicals by sensitized photoreactions or black carbon, *Atmospheric Environment*. 34 (7) (2000) p 1069-1085.
24. Eckenfelder, W.W., *Industrial Water Pollution Control*, 3rd ed. McGraw-Hill Internacional Editions 2000.
25. Beltran, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A., Ozonation kinetics of phenolic compounds present in table olive wastewaters: p-hydroxybenzoic acid, tyrosol and p-coumaric acid, *Chemical Engineering Communications*. 184 (2001) p 157-174.
26. Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A., Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, *Water Research*. 35 (4) (2001) p 1077-1085.
27. Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Peres, J.A., Dominguez, J.R., Kinetics of p-hydroxybenzoic acid photodecomposition and ozonation in a batch reactor, *Journal of Hazardous Materials*. 73 (2) (2000) p 161-178.
28. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Kinetics and mechanisms of polyethyleneglycol fragmentation by ozone in aqueous solution, *Water Research*. 30 (12) (1996) p 2955-2960.
29. Peng, R.Y., Fan, H.J., Ozonalytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution, *Dyes and Pigments*. 67 (2005) p 153-159.
30. Muthukumar, M., Sargunamani, D., Senthilkumar, M., Selvakumar, N., Studies on decolouration, toxicity and the possibility for recycling of acid

- dye effluents using ozone treatment, *Dyes and Pigments*. 64 (1) (2005) p 39-44.
31. Ledakowicz, S., Solecka, M., Zylla, R., Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *Journal of Biotechnology*. 89 (2-3) (2001) p 175-184.
 32. Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K., Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*. 55 (1) (2004) p 35-43.
 33. Domínguez, J.R., Beltrán, J., Rodríguez, O., Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment, *Catalysis Today*. 101 (2005) p 389-395.
 34. Baban, A., Yediler, A., Lienert, D., Kemerdere, N., Kettrup, A., Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant, *Dyes and Pigments*. 58 (2003) p 93-98.
 35. Zhao, W., Shi, H., Wang, D., Ozonation of Cationic Red X-GRL in aqueous solution: degradation and mechanism, *Chemosphere*. 57 (2004) p 1189-1199.
 36. Hsu, Y.C., Chen, J.T., Yang, H.C., Chen, J.H., Decolorization of dyes using ozone in a gas-induced reactor, *AIChE Journal*. 47 (1) (2001) p 169-176.
 37. Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Radovnikovic, A., Ozonation and H_2O_2 /UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation, *Journal of Hazardous Materials*. B103 (2003) p 233-246.
 38. Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Espinosa, R.M., Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor, *Applied Catalysis B-Environmental*. 39 (2002) p 221-231.

39. Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero-de-Espinosa, R., A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water, *Applied Catalysis B-Environmental*. 47 (2004) p 101-109.
40. Heisig, C., Zhang, W.M., Oyama, S.T., Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*. 14 (1-2) (1997) p 117-129.
41. Ma, J., Sui, M.H., Chen, Z.L., Wang, L.N., Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation - Activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalysts, *Ozone-Science & Engineering*. 26 (1) (2004) p 3-10.
42. Piera, E., Calpe, J.C., Brillas, E., Domenech, X., Peral, J., 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$ and $\text{Fe(II)}/\text{UVA}/\text{O}_3$ systems, *Applied Catalysis B-Environmental*. 27 (3) (2000) p 169-177.
43. Ernst, M., Lurot, F., Schrotter, J.C., Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide, *Applied Catalysis B-Environmental*. 47 (1) (2004) p 15-25.
44. Ma, J., Graham, N.J.D., Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances, *Water Research*. 33 (3) (1999) p 785-793.
45. Henning, K.-D., Kienle, H.V., Carbon - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002.
46. Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., Active Carbon, New York Marcel Dekker, Inc. 1988.
47. Gómez-Serrano, V., Cuerda-Correa, E.M., Fernández-González, M.C., Alexandre-Franco, M.F., Macías-García, A., Preparation of activated carbons from walnut wood: a study of microporosity and fractal dimension, *Smart Materials and Structures*. 14 (2005) p 363-368.

48. Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*. 241 (2004) p 15-25.
49. Pis, J.J., Centeno, T.A., Mahamud, M., Fuertes, A.B., Parra, J.B., Pajares, J.A., Bansal, R.C., Preparation of active carbons from coal .1. Oxidation of coal, *Fuel Processing Technology*. 47 (2) (1996) p 119-138.
50. Pis, J.J., Mahamud, M., Parra, J.B., Pajares, J.A., Bansal, R.C., Preparation of active carbons from coal .2. Carbonisation of oxidised coal, *Fuel Processing Technology*. 50 (2-3) (1997) p 249-260.
51. Pis, J.J., Mahamud, M., Pajares, J.A., Parra, J.B., Bansal, R.C., Preparation of active carbons from coal - Part III: Activation of char, *Fuel Processing Technology*. 57 (3) (1998) p 149-161.
52. Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., Khraisheh, M.A., Ahmad, M.N., Allen, S.J., Effect of Surface Area, Micropores, Secondary Micropores, and Mesopores Volumes of Activated Carbons on Reactive Dyes Adsorption from Solution, *Separation Science and Technology*. 39 (2004) p 97-111.
53. Domingo-García, M., López-Garzón, F.J., Pérez-Mendoza, M., Effect of Some Oxidation Treatments on the Textural Characteristics and Surface Chemical Nature of an Activated Carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*. 222 (2000) p 233-240.
54. Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L., Influence of the textural properties of an activated carbon catalyst on the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*. 241 (1-3) (2004) p 165-171.
55. Pereira, M.F.P., Soares, S. F., Órfão, J. J. M., Figueiredo J. L., Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*. 41 (2003) p 811-821.

56. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*. 37 (9) (1999) p 1379-1389.
57. Bousher, A., Shen, X.D., Edyvean, R.G.J., Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials, *Water Research*. 31 (8) (1997) p 2084-2092.
58. McKay, G., Porter, J.F., Prasad, G.R., The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water Air and Soil Pollution*. 114 (3-4) (1999) p 423-438.
59. Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research*. 34 (3) (2000) p 927-935.
60. Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research*. 38 (8) (2004) p 2043-2052.
61. Órfão, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R., Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH, *Journal of Colloid and Interface Science*. 296 (2) (2006) p 480-489.
62. Zaror, C.A., Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 70 (1) (1997) p 21-28.
63. Valdés, H., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Zaror, C.A., Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon, *Langmuir*. 18 (6) (2002) p 2111-2116.
64. Sanchez-Polo, M., Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid ozonation in presence of activated carbon, *Carbon*. 43 (5) (2005) p 962-969.

65. Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon, *Water Research*. 39 (8) (2005) p 1461-1470.
66. Beltran, F.J., Rivas, J., Alvarez, P., Montero-de-Espinosa, R., Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon, *Ozone-Science & Engineering*. 24 (4) (2002) p 227-237.
67. Lin, S.H., Lai, C.L., Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds, *Water Research*. 34 (3) (2000) p 763-772.
68. Lin, S.H., Wang, C.H., Industrial wastewater treatment in a new gas-induced ozone reactor, *Journal of Hazardous Materials*. 98 (1-3) (2003) p 295-309.
69. Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase, *Applied Catalysis B-Environmental*. 39 (4) (2002) p 319-329.
70. Sanchez-Polo, A., Rivera-Utrilla, J., Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone, *Carbon*. 41 (2) (2003) p 303-307.
71. Guiza, M., Ouederni, A., Ratel, A., Decomposition of dissolved ozone in the presence of activated carbon: An experimental study, *Ozone-Science & Engineering*. 26 (3) (2004) p 299-307.
72. Alvarez, P.M., Beltran, F.J., Gomez-Serrano, V., Jaramillo, J., Rodriguez, E.M., Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol, *Water Research*. 38 (8) (2004) p 2155-2165.
73. Jans, U., Hoigné, J., Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals, *Ozone-Science & Engineering*. 20 (1) (1998) p 67-90.

74. Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence of chemical and textural properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45 (8) (2006) p 2715-2721.
75. Arsian-Alaton, I., Seremet, O., Advanced treatment of biotreated textile industry wastewater with ozone, virgin/ozonated granular activated carbon and their combination, *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*. 39 (7) (2004) p 1681-1694.
76. Hassan, M.M., Hawkyard, C.J., Decolourisation of dyes and dyehouse effluent in a bubble-column reactor by heterogeneous catalytic ozonation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 81 (2) (2006) p 201-207.
77. Colour Index, third revision ed. Vol. 1-9, Bradford: Society of Dyers and Colourists 1998.
78. Rodrigues, A.E., *Theory of residence time distributions*, in *Multiphase Chemical Reactores, Volume I - Fundamentals*, A. E. Rodrigues, J. M. Calo, N.H. Sweed, Editors, Nato Advance Study Institutes Series, Serie E, Nº 51, Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands, 1981.
79. Lemos, F., Lopes, J.M., Ribeiro, F.R., *Reactores Químicos*: IST Press 2002.
80. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, 3rd ed: John Wiley & Sons, Inc. 1999.
81. Missen, R.W., Mims, C.A., Saville, B.A., *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*: John Wiley & Sons, Inc. 1999.
82. Qiu, Y., Kuo, C.H., Zappi, M.E., Performance and Simulation of Ozone Absorption and Reactions in a Stirred-Tank Reactor, *Environmental Science & Technology*. 35 (2001) p 209-215.

83. Sevimli, M.F., Sarikaya, H.Z., Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77 (7) (2002) p 842-850.
84. Sevimli, M.F., Sarikaya, H.Z., Yazgan, M.S., A new approach to determine the practical ozone dose for color removal from textile wastewater, *Ozone-Science & Engineering*. 25 (2) (2003) p 137-143.
85. Muthukumar, M., Selvakumar, N., Decoloration of acid dye effluent with ozone: effect of pH, salt concentration and treatment time, *Coloration Technology*. 121 (1) (2005) p 7-12.
86. Hassan, M.M., Hawkyard, C.J., Ozonation of aqueous dyes and dyehouse effluent in a bubble-column reactor, *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*. 37 (8) (2002) p 1563-1579.
87. Muthukumar, M., Selvakumar, N., Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation, *Dyes and Pigments*. 62 (3) (2004) p 221-228.

Anexos

Índice

A. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do corante ácido ...	a.1
B. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização dos corantes estudados	b.1
C. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do efluente ER1.....	c.1
D. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do efluente ER2....	d.1
E. Resultados correspondentes aos ensaios de adsorção do corante ácido	e.1
F. Resultados correspondentes aos ensaios de adsorção do corante C.I. Reactive Yellow 3	f.1
G. Resultados correspondentes aos ensaios de adsorção do efluente ER2.....	g.1
H. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do corante C.I. ácido na presença de carvão activado.....	h.1
I. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do corante reactivo na presença de carvão activado.....	i.1
J. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do efluente ER2 na presença de carvão activado.....	j.1
K. Resultados correspondentes aos ensaios de selecção da configuração da coluna para o corante ácido	k.1
L. Resultados correspondentes aos ensaios de selecção da configuração da coluna para o corante reactivo	l.1
M. Resultados correspondentes aos ensaios de selecção da configuração da coluna para o efluente ER1	m.1
N. Resultados correspondentes aos ensaios dos ciclos de adsorção do corante ácido	n.1
O. Resultados correspondentes aos ensaios dos ciclos de adsorção do efluente ER1	o.1
P. Resultados correspondentes aos ensaios de regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do corante ácido	p.1
Q. Resultados correspondentes aos ensaios de regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do efluente ER1.....	q.1
R. Resultados correspondentes aos ensaios do estudo hidrodinâmico	r.1

S. Resultados correspondentes aos ensaios de determinação do coeficiente de transferência de massa	S.1

Índice de tabelas

[illegible]

Tabela A.18 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 0,5 \text{ g/L}$; $K = 1,125 \text{ mS/cm}$; $h = 15 \text{ cm}$).	a.18
Tabela A.19 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 1 \text{ g/L}$; $K = 2,22 \text{ mS/cm}$; $h = 15 \text{ cm}$).	a.19
Tabela A.20 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 2 \text{ g/L}$; $K = 4,24 \text{ mS/cm}$; $h = 15 \text{ cm}$).	a.20
Tabela A.21 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g/L}$; $K = 10,40 \text{ mS/cm}$; $h = 15 \text{ cm}$).	a.21
Tabela A.22 – Resultados experimentais em contra-corrente ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	a.22
Tabela B.1 – Resultados experimentais do corante C.I. Basic Red 14 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.1
Tabela B.2 – Resultados experimentais do corante C.I. Direct Blue 78 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.2
Tabela B.3 – Resultados experimentais do corante C.I. Disperse Violet 26 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.3
Tabela B.4 – Resultados experimentais do corante C.I. Disperse Violet 26 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 80 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.4
Tabela B.5 – Resultados experimentais do corante C.I. Disperse Violet 26 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 110 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.4
Tabela B.6 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Yellow 3 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.5
Tabela B.7 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Yellow 3 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.6
Tabela B.8 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Blue 5 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.7
Tabela B.9 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Red 241 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.8
Tabela B.10 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Red 241 hidrolisado ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.9
Tabela B.11 – Resultados experimentais do corante C.I. Sulphur Black 1 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	b.10
Tabela C.1 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).	c.1
Tabela C.2 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).	c.2

Tabela C.3 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 60 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).....	c.3
Tabela C.4 – Resultados experimentais ($Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 14,73 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).....	c.4
Tabela C.5 – Resultados experimentais ($Q_L = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 3,68 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).....	c.5
Tabela C.6 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 3$; $h = 15 \text{ cm}$).....	c.6
Tabela C.7 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 5$; $h = 15 \text{ cm}$).....	c.7
Tabela C.8 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).....	c.8
Tabela C.9 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 10$; $h = 15 \text{ cm}$).....	c.9
Tabela D.1 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).....	d.1
Tabela D.2 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).....	d.2
Tabela D.3 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 60 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).....	d.3
Tabela D.4 – Resultados experimentais ($Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 14,73 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).....	d.4
Tabela D.5 – Resultados experimentais ($Q_L = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 3,68 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).....	d.5
Tabela D.6 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 3$; $h = 15 \text{ cm}$).....	d.6
Tabela D.7 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 5$; $h = 15 \text{ cm}$).....	d.7
Tabela D.8 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).....	d.8
Tabela D.9 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 10$; $h = 15 \text{ cm}$).....	d.9
Tabela E.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção...	e.1
Tabela E.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.....	e.1
Tabela E.3 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção...	e.3
Tabela E.4 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.....	e.3
Tabela E.5 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção...	e.5
Tabela E.6 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.....	e.5
Tabela E.7 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção...	e.7

Tabela E.8 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.....	e.7
Tabela F.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção.	f.1
Tabela F.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.	f.1
Tabela G.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção. .	g.1
Tabela G.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.	g.1
Tabela H.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção...	h.1
Tabela H.2 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.	h.1
Tabela I.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.	i.1
Tabela I.2 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.	i.1
Tabela J.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.	j.1
Tabela J.2 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.	j.1
Tabela K.1 – – Resultados experimentais do ensaio de ozonização ($Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	k.1
Tabela K.2 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono.	k.2
Tabela K.3 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.....	k.2
Tabela K.4 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono ($Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau_i = 10,04 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 14,4 \text{ cm}$).	k.2
Tabela K.5 – Resultados experimentais do ensaio em série (ozonização: $Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$; Adsorção: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau_i = 10,04 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\text{pH} = 7$; $h = 14,4 \text{ cm}$).	k.3
Tabela K.6 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.	k.3
Tabela K.7 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.....	k.4
Tabela L.1 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização ($Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).	l.1
Tabela L.2 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono.	l.1
Tabela L.3 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.	l.2
Tabela L.4 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono ($Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau_i = 10,22 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15,1 \text{ cm}$).	l.2

Tabela L.5 – Resultados experimentais do ensaio em série (ozonização: $Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$; Adsorção: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau_i = 10,22 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\text{pH} = 7$; $h = 15,1 \text{ cm}$).	l.3
Tabela L.6 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.	l.3
Tabela L.7 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.	l.4
Tabela M.1 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização ($Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,7$; $h = 15 \text{ cm}$).	m.1
Tabela M.2 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono.	m.2
Tabela M.3 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.	m.2
Tabela M.4 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono ($Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau_i = 10,16 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,7$; $h = 14,4 \text{ cm}$).	m.2
Tabela M.5 – Resultados experimentais do ensaio em série (ozonização: $Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 14,4 \text{ cm}$; Adsorção: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau_i = 10,16 \text{ min}$).	m.3
Tabela M.6 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.	m.4
Tabela M.7 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.	m.4
Tabela N.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado.	n.1
Tabela N.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.	n.1
Tabela O.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado.	o.1
Tabela O.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.	o.1
Tabela P.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado.	p.1
Tabela P.2 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (1 - Adsorção do corante ácido: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$, Azoto: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$).	p.1
Tabela P.3 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$).	p.2
Tabela P.4 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 3 - Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$).	p.5
Tabela P.5 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 4 - Azoto: $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$; 5 - Ozono: $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$).	p.8
Tabela Q.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado.	q.1

Tabela Q.2 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (1 - Adsorção do efluente ER1: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Azoto: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$)...	q.1
Tabela Q.3 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3} = 50 \text{ g/m}^3$).....	q.2
Tabela Q.4 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (1 - Adsorção do efluente: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Azoto: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$).....	q.3
Tabela E.Q.5 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 3 - Ozono: $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$).....	q.3
Tabela Q.6 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$).....	q.6
Tabela Q.7 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 75 \text{ g/m}^3$).....	q.8
Tabela R.1 – Resultados experimentais do ensaio sem enchimento ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).....	r.1
Tabela R.2 – Condições operatórias e características do leite utilizado no ensaio com enchimento.	r.2
Tabela R.3 – Resultados experimentais obtidos no ensaio com enchimento.	r.2
Tabela S.1 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$	s.1
Tabela S.2 – Resultados experimentais.	s.1
Tabela S.3 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$	s.2
Tabela S.4 – Resultados experimentais.	s.3
Tabela S.5 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$	s.4
Tabela S.6 – Resultados experimentais.	s.5
Tabela S.7 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$	s.6
Tabela S.7 – Resultados experimentais.	s.6

A. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do corante ácido

Tabela A.1 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 80 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	97,75	1,90	23,18	0,41	0,01
0,54	93,63	2,85	13,09	0,68	0,16
0,81	90,41	3,94	9,02	0,75	0,18
1,09	89,64	5,30	8,83	0,92	0,23
1,36	86,88	6,65	6,78	1,02	0,25
1,63	85,69	8,83	7,69	1,29	0,30
2,04	86,10	11,54	10,13	1,56	0,32
2,31	85,72			1,80	0,31
2,72	85,19			2,00	0,32
3,40	84,52			2,27	0,31
4,07	84,23			2,44	0,31
4,75	84,26			2,65	0,31
5,43	82,54			3,06	0,31
6,11	79,51			3,26	0,32
6,79	78,00			3,53	0,32
7,47	79,41			3,67	0,32
8,15	77,76			4,21	0,32
8,83	78,99			4,38	0,32
9,51	79,69			4,72	0,31
10,19	80,42			5,03	0,31
10,86	80,61			5,26	0,31
11,54	81,81			5,57	0,31
				5,94	0,31
				6,45	0,30
				7,06	0,28
				7,33	0,27
				7,61	0,26
				7,88	0,25
				8,28	0,25
				8,56	0,25
				8,96	0,25
				9,37	0,24
				9,81	0,24
				10,12	0,24
				10,46	0,24
				10,73	0,24
				11,14	0,25
				11,41	0,25
				11,82	0,26
				12,09	0,26

Tabela A.2 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 100 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	98,50	1,90	20,89	4,55	0,11
0,54	94,91	2,85	9,11	7,11	0,17
0,81	91,27	3,94	5,68	11,67	0,28
1,09	87,65	5,30	4,36	13,87	0,34
1,36	84,98	6,65	4,48	14,27	0,35
1,63	82,80	8,83	4,19	14,20	0,34
2,04	81,96	11,54	6,14	13,86	0,34
2,31	80,72			13,70	0,33
2,72	80,84			13,37	0,32
3,40	78,71			13,22	0,32
4,07	78,68			12,92	0,31
4,75	78,66			12,66	0,31
5,43	73,63			12,66	0,31
6,11	72,32			12,72	0,31
6,79	71,86			12,60	0,31
7,47	72,49			12,73	0,31
8,15	74,04			12,71	0,31
8,83	73,92			12,50	0,30
9,51	75,29			12,97	0,31
10,19	78,59			12,96	0,31
10,87	75,70			12,63	0,31
11,54	77,27			12,45	0,30
				12,47	0,30
				12,56	0,30
				12,85	0,31
				12,91	0,31
				12,82	0,31
				12,92	0,31
				12,65	0,31
				12,67	0,31
				12,65	0,31
				12,44	0,30
				12,82	0,31
				11,74	0,28
				11,66	0,28
				11,49	0,28
				11,46	0,28
				11,05	0,27
				11,30	0,27
				11,50	0,28
				11,90	0,29
				11,95	0,29
				11,57	0,28
				11,63	0,28
				11,75	0,28
				11,90	0,29

Tabela A.3 – Resultados experimentais ($Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 14,7 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,48	98,59	2,04	33,09	4,1	0,09
1,02	98,90	4,07	27,16	10,7	0,25
1,56	97,59	6,79	25,95	18,0	0,41
2,04	98,69	8,83	27,66	19,8	0,45
2,51	98,83	11,20	28,77	19,8	0,45
3,06	99,23			19,3	0,44
3,53	99,29			18,7	0,43
4,07	99,48			18,9	0,43
4,55	99,51			19,0	0,44
5,09	99,38			18,9	0,43
5,57	99,42			19,1	0,44
6,11	99,38			20,5	0,47
6,59	99,57			21,0	0,48
7,13	99,41			21,1	0,48
7,61	99,59			21,4	0,49
8,15	99,48			21,7	0,50
8,69	99,48			21,5	0,49
9,17	99,47			21,8	0,50
9,64	99,35			21,7	0,50
10,19	99,43			22,3	0,51
10,73	99,48			22,1	0,51
11,20	99,74			22,2	0,51
				22,7	0,52
				22,4	0,51
				21,9	0,50
				22,6	0,52
				22,7	0,52
				22,4	0,51
				22,4	0,51
				22,5	0,52
				22,3	0,51
				22,2	0,51
				23,4	0,54
				22,2	0,51
				21,7	0,50
				22,4	0,51
				22,7	0,52
				22,6	0,52
				22,4	0,51

Tabela A.4 – Resultados experimentais ($Q_L = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 3,68 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,54	93,80	1,36	26,23	0,95	0,01
1,09	84,68	4,07	6,08	1,29	0,13
1,63	84,09	6,79	4,79	1,63	0,17
2,17	81,49	9,51	2,86	2,44	0,25
2,72	77,83	12,22	2,93	2,92	0,27
3,53	78,51			3,73	0,29
4,35	76,61			3,94	0,29
5,43	76,31			4,35	0,28
6,52	75,22			4,89	0,28
7,61	75,62			5,16	0,27
8,69	75,83			5,70	0,27
9,78	75,54			6,25	0,27
10,86	73,21			6,38	0,27
				7,06	0,27
				7,47	0,27
				8,01	0,27
				8,56	0,27
				9,24	0,27
				10,05	0,28
				10,73	0,28

Tabela A.5 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 30 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	99,51	1,90	14,21	0,14	0,02
0,54	97,91	3,53	8,16	0,95	0,47
0,81	93,61	5,30	4,78	1,19	0,51
1,09	90,85	7,06	4,37	1,29	0,52
1,36	88,56	8,83	3,81	1,56	0,52
1,63	86,32	11,54	5,25	1,77	0,51
2,04	83,74			2,17	0,49
2,31	83,18			2,51	0,48
2,72	82,48			2,65	0,47
3,40	82,14			2,85	0,47
4,07	81,49			3,53	0,45
4,75	82,44			3,80	0,45
5,43	81,07			4,41	0,45
6,11	82,56			5,09	0,44
6,79	84,24			6,38	0,43
7,47	84,28			7,95	0,43
8,15	84,92			8,35	0,42
8,83	84,28			9,24	0,46
9,51	85,33			9,85	0,46
10,19	84,87			10,32	0,48
10,86	84,84			10,73	0,48
11,54	85,27			11,20	0,49
				11,48	0,48
				12,16	0,48
				12,56	0,48
				13,04	0,48

Tabela A.6 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	98,42	2,44	18,08	0,41	0,02
0,54	96,78	4,35	10,47	0,58	0,04
0,81	95,14	6,93	9,91	0,68	0,08
1,09	93,13	8,83	10,06	0,92	0,22
1,36	91,99	11,54	9,44	1,15	0,30
1,63	91,77			1,29	0,32
2,04	92,44			1,43	0,35
2,31	91,86			1,60	0,37
2,72	92,11			1,83	0,38
3,40	91,19			2,00	0,38
4,07	92,54			2,27	0,39
4,75	92,50			2,58	0,40
5,43	92,72			2,95	0,41
6,11	92,25			3,26	0,41
6,79	93,66			3,60	0,41
7,47	93,44			4,21	0,39
8,15	93,19			4,62	0,39
8,83	93,57			5,26	0,39
9,51	93,12			5,84	0,43
10,19	93,30			6,15	0,45
10,86	93,67			6,72	0,44
11,54	93,67			7,20	0,43
				7,74	0,44
				8,08	0,45
				8,56	0,46
				9,10	0,47
				10,19	0,52
				10,73	0,50
				11,00	0,49
				11,27	0,49
				11,68	0,48
				11,88	0,48

Tabela A.7 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	99,59	2,44	19,02	0,41	0,06
0,54	99,28	4,35	17,31	0,48	0,11
0,81	96,87	6,93	16,96	0,61	0,24
1,09	96,35	8,83	18,03	0,68	0,32
1,36	95,44	11,54	18,37	0,75	0,36
1,63	92,83			0,88	0,41
2,04	93,61			0,95	0,44
2,31	93,80			1,02	0,45
2,72	93,30			1,15	0,46
3,40	95,85			1,29	0,47
4,07	94,83			1,49	0,47
4,75	94,23			1,90	0,47
5,43	94,30			2,17	0,46
6,11	95,40			2,38	0,46
6,79	95,73			2,58	0,47
7,47	95,71			2,85	0,48
8,15	96,48			3,12	0,48
8,83	96,31			3,46	0,47
9,51	96,27			3,80	0,47
10,19	96,11			4,35	0,47
10,86	96,72			4,69	0,46
11,54	97,25			5,03	0,46
				5,30	0,46
				5,70	0,44
				5,91	0,44
				6,25	0,44
				6,65	0,44
				7,20	0,44
				7,61	0,44
				8,01	0,44
				8,42	0,44
				8,76	0,44
				9,10	0,45
				9,44	0,46
				9,85	0,46
				10,32	0,46
				10,53	0,46
				10,80	0,46
				11,27	0,46
				11,68	0,48

Tabela A.8 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 60 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	99,26	2,44	23,54	0,27	0,00
0,54	97,83	4,35	18,74	0,41	0,00
0,81	97,76	6,93	18,31	0,54	0,00
1,09	97,26	8,83	19,81	0,61	0,02
1,36	97,52	11,54	18,58	0,75	0,08
1,63	97,74			0,88	0,18
2,04	97,05			1,05	0,25
2,31	97,54			1,15	0,27
2,72	96,86			1,29	0,31
3,40	96,86			1,49	0,36
4,07	96,44			1,70	0,38
4,75	97,19			1,90	0,40
5,43	96,49			2,17	0,42
6,11	96,80			2,38	0,43
6,79	97,80			2,65	0,43
7,47	97,99			2,99	0,44
8,15	98,20			3,33	0,44
8,83	97,33			3,60	0,44
9,51	97,41			4,01	0,43
10,19	97,43			4,21	0,42
10,86	97,50			4,41	0,42
11,54	97,81			4,62	0,42
				4,89	0,42
				5,16	0,44
				5,30	0,44
				5,57	0,46
				5,91	0,46
				6,18	0,45
				6,38	0,46
				6,65	0,46
				7,06	0,45
				7,33	0,45
				7,88	0,44
				8,35	0,45
				8,76	0,46
				9,10	0,46
				9,44	0,47
				9,78	0,46
				10,05	0,46
				10,32	0,46
				10,66	0,46
				11,00	0,47
				11,41	0,47
				11,68	0,48

Tabela A.9 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	98,39	2,44	10,10	0,41	0,00
0,54	93,67	4,35	7,66	0,54	0,01
0,81	90,05	6,93	8,46	0,65	0,03
1,09	86,53	8,83	9,06	0,71	0,05
1,36	79,56	11,54	8,35	0,81	0,08
1,63	78,16			0,92	0,14
2,04	71,69			1,02	0,18
2,31	66,66			1,09	0,20
2,72	64,10			1,22	0,24
3,40	68,66			1,36	0,25
4,07	71,46			1,46	0,26
4,75	66,66			1,70	0,28
5,43	65,29			1,80	0,29
6,11	72,58			2,04	0,28
6,79	76,23			2,17	0,30
7,47	78,66			2,27	0,31
8,15	78,74			2,55	0,29
8,83	80,22			2,68	0,30
9,51	80,50			2,99	0,30
10,19	78,21			3,26	0,30
10,86	78,86			3,57	0,29
11,54	78,99			3,77	0,28
				4,01	0,28
				4,21	0,27
				4,55	0,27
				4,72	0,26
				5,13	0,26
				5,36	0,26
				6,04	0,25
				6,45	0,25
				6,65	0,25
				7,06	0,26
				7,27	0,26
				7,71	0,27
				8,08	0,28
				8,28	0,29
				8,66	0,30
				9,13	0,30
				9,64	0,29
				9,95	0,30
				11,00	0,29
				11,33	0,28
				11,68	0,29

Tabela A.10 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	99,52	2,44	31,67	0,07	0,03
0,54	99,03	4,35	25,90	0,06	0,20
0,81	98,59	6,93	21,89	0,14	0,26
1,09	98,27	8,83	23,12	0,17	0,29
1,36	98,00	11,54	23,41	0,24	0,31
1,63	97,68			0,34	0,33
2,04	97,59			0,44	0,38
2,31	97,48			0,51	0,43
2,72	97,35			0,75	0,51
3,40	97,34			0,95	0,52
4,07	97,33			1,22	0,52
4,75	97,36			1,49	0,52
5,43	97,55			1,70	0,53
6,11	97,84			1,90	0,53
6,79	97,73			2,24	0,54
7,47	97,80			2,55	0,54
8,15	97,82			2,78	0,53
8,83	97,89			3,12	0,54
9,51	98,06			3,46	0,54
10,19	98,12			3,80	0,54
10,86	98,07			4,01	0,55
11,54	98,14			4,28	0,55
				4,65	0,57
				4,99	0,57
				5,16	0,57
				5,40	0,58
				5,77	0,58
				5,98	0,59
				6,32	0,59
				6,65	0,57
				6,99	0,58
				7,47	0,59
				7,88	0,61
				8,05	0,60
				8,52	0,59
				8,76	0,60
				9,10	0,61
				9,37	0,61
				9,78	0,61
				10,05	0,61
				10,36	0,61
				10,66	0,61
				11,14	0,61
				11,34	0,62

Tabela A.11 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 3$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	94,18	2,44	5,57	0,17	0,00
0,54	89,56	4,35	0,28	0,34	0,00
0,81	84,73	6,93	1,03	0,51	0,00
1,09	81,63	8,83	0,05	0,65	0,02
1,36	80,37	11,54	0,18	0,71	0,05
1,63	81,19			0,78	0,09
2,04	78,92			0,88	0,15
2,31	78,14			1,02	0,21
2,72	79,29			1,19	0,27
3,40	79,07			1,29	0,29
4,07	78,39			1,43	0,34
4,75	76,51			1,56	0,36
5,43	77,07			1,87	0,41
6,11	74,70			2,00	0,43
6,79	74,36			2,17	0,45
7,47	76,55			2,38	0,46
8,15	76,19			2,58	0,47
8,83	76,16			2,89	0,47
9,51	75,92			3,12	0,49
10,19	77,23			3,33	0,50
10,86	77,31			3,60	0,50
11,54	77,47			3,80	0,50
				4,01	0,51
				4,28	0,51
				4,48	0,52
				4,69	0,52
				5,06	0,53
				5,23	0,53
				5,50	0,53
				5,70	0,53
				6,04	0,53
				6,55	0,53
				6,99	0,53
				7,33	0,53
				7,61	0,52
				8,01	0,52
				8,62	0,52
				9,03	0,53
				9,37	0,53
				9,64	0,53
				9,85	0,53
				10,12	0,53
				10,39	0,53
				10,86	0,53

Tabela A.12 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 5$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	99,64	2,44	19,38	0,37	0,02
0,54	96,54	4,35	10,48	0,44	0,02
0,81	93,32	6,93	7,29	0,61	0,06
1,09	93,90	8,83	7,86	0,68	0,10
1,36	93,34	11,54	8,85	0,78	0,15
1,63	93,91			0,88	0,21
2,04	93,23			1,02	0,26
2,31	92,97			1,12	0,30
2,72	93,50			1,26	0,32
3,40	93,06			1,49	0,35
4,07	92,48			1,70	0,37
4,75	90,77			1,83	0,38
5,43	91,10			1,97	0,38
6,11	89,91			2,14	0,39
6,79	90,31			2,27	0,40
7,47	90,83			2,58	0,41
8,15	91,35			2,82	0,41
8,83	92,49			3,02	0,43
9,51	92,36			3,16	0,45
10,19	92,11			3,26	0,46
10,86	92,89			3,57	0,46
11,54	92,78			3,70	0,46
				3,87	0,46
				4,04	0,46
				4,48	0,46
				4,72	0,46
				5,09	0,46
				5,32	0,45
				5,57	0,45
				5,86	0,46
				6,04	0,46
				6,32	0,46
				6,65	0,46
				6,86	0,46
				7,20	0,45
				7,44	0,44
				7,88	0,44
				8,56	0,44
				9,10	0,46
				9,37	0,49
				9,78	0,50
				10,12	0,51
				10,53	0,51
				10,80	0,50

Tabela A.13 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 5$ tampão; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,27	99,45	2,44	19,78	0,48	0,32
0,54	96,26	4,35	13,58	0,61	0,40
0,81	92,24	6,93	14,92	0,75	0,47
1,09	94,15	8,83	14,32	0,95	0,51
1,36	93,23	11,54	14,14	1,15	0,50
1,63	91,86			1,29	0,48
2,04	91,37			1,43	0,46
2,31	90,11			1,63	0,44
2,72	90,06			1,83	0,42
3,40	90,07			1,97	0,41
4,07	91,14			2,11	0,40
4,75	89,95			2,24	0,39
5,43	90,22			2,58	0,38
6,11	91,14			2,85	0,38
6,79	91,29			3,06	0,38
7,47	90,49			3,19	0,37
8,15	89,67			3,60	0,36
8,83	89,33			3,87	0,37
9,51	90,20			4,21	0,37
10,19	89,90			4,55	0,38
10,86	90,49			4,89	0,39
11,54	91,38			5,16	0,40
				5,36	0,41
				5,70	0,42
				5,98	0,42
				6,25	0,42
				6,65	0,42
				7,06	0,40
				7,33	0,40
				7,61	0,40
				8,08	0,41
				8,56	0,42
				8,83	0,43
				9,24	0,43
				9,44	0,43
				9,71	0,44
				10,05	0,45
				10,32	0,46
				10,66	0,45
				10,80	0,45
				11,14	0,42
				11,41	0,41
				11,68	0,41
				12,22	0,41

Tabela A.14 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$ tampão; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	97,92	2,44	21,14	0,41	0,02
0,54	92,36	4,35	18,02	0,58	0,12
0,81	93,22	6,93	15,48	0,65	0,23
1,09	93,24	8,83	14,25	0,71	0,30
1,36	91,79	11,54	14,58	0,88	0,40
1,63	90,78			0,98	0,41
2,04	89,53			1,22	0,42
2,31	87,96			1,49	0,43
2,72	88,40			2,11	0,44
3,40	87,29			2,58	0,43
4,07	86,58			2,99	0,42
4,75	86,56			3,33	0,43
5,43	86,04			3,67	0,43
6,11	86,69			3,87	0,43
6,79	87,12			4,21	0,42
7,47	87,62			4,48	0,42
8,15	87,57			4,72	0,42
8,83	87,76			5,03	0,42
9,51	87,85			5,23	0,42
10,19	88,54			5,57	0,42
10,86	88,38			5,91	0,42
11,54	87,67			6,25	0,42
				6,93	0,42
				7,20	0,42
				7,61	0,42
				8,01	0,43
				8,69	0,43
				9,10	0,43
				9,30	0,43
				9,85	0,43
				10,12	0,44
				10,46	0,45
				10,73	0,45
				11,14	0,46
				11,34	0,46
				11,54	0,46
				11,82	0,46

Tabela A.15 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 9$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	99,57	2,44	18,85	0,17	0,02
0,54	88,09	4,35	8,41	0,37	0,02
0,81	95,14	6,93	13,18	0,61	0,06
1,09	94,32	8,83	12,08	0,71	0,10
1,36	94,56	11,54	13,80	0,78	0,15
1,63	95,13			0,92	0,21
2,04	94,24			1,02	0,27
2,31	94,26			1,22	0,30
2,72	94,15			1,43	0,32
3,40	94,45			1,56	0,36
4,07	94,32			1,83	0,37
4,75	89,15			2,00	0,38
5,43	88,41			2,27	0,39
6,11	90,61			2,55	0,40
6,79	92,24			2,68	0,40
7,47	92,53			3,02	0,41
8,15	92,08			3,26	0,42
8,83	92,82			3,63	0,44
9,51	91,59			3,94	0,45
10,19	92,82			4,21	0,46
10,86	93,48			4,65	0,47
11,54	93,90			5,57	0,47
				5,84	0,46
				6,32	0,46
				6,49	0,47
				6,65	0,47
				6,93	0,46
				7,74	0,46
				8,01	0,46
				8,15	0,46
				8,96	0,46
				9,34	0,47
				9,51	0,47
				10,25	0,46
				10,59	0,45
				10,80	0,45
				11,27	0,44
				11,68	0,44

Tabela A.16 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 9$ tampão; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	97,04	2,44	23,35	0,20	0,02
0,54	92,42	4,35	18,45	0,34	0,02
0,81	90,53	6,93	18,62	0,48	0,02
1,09	87,42	8,83	21,19	0,54	0,03
1,36	85,75	11,54	20,85	0,61	0,05
1,63	84,37			0,68	0,08
2,04	81,33			0,78	0,13
2,31	81,51			0,88	0,21
2,72	82,46			0,98	0,24
3,40	79,16			1,15	0,28
4,07	79,22			1,29	0,31
4,75	79,05			1,43	0,32
5,43	79,50			1,66	0,34
6,11	79,89			1,90	0,34
6,79	80,46			2,24	0,34
7,47	82,19			2,58	0,32
8,15	82,31			2,99	0,32
8,83	82,83			3,19	0,33
9,51	82,38			3,33	0,33
10,19	82,53			3,53	0,34
10,86	83,38			3,73	0,34
11,54	82,35			3,94	0,34
				4,21	0,33
				4,48	0,34
				4,69	0,34
				5,16	0,36
				5,57	0,37
				5,84	0,37
				6,04	0,37
				6,38	0,36
				6,59	0,36
				6,93	0,35
				7,20	0,35
				7,33	0,35
				7,61	0,35
				7,81	0,35
				8,01	0,36
				8,28	0,36
				8,56	0,37
				8,83	0,37
				9,24	0,37
				9,64	0,38
				10,05	0,38
				10,39	0,38
				10,73	0,38
				11,14	0,38
				11,68	0,38

Tabela A.17 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 11$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	96,20	2,44	19,82	0,27	0,18
0,54	89,74	4,35	16,19	0,48	0,27
0,81	85,60	6,93	15,90	0,61	0,37
1,09	85,44	8,83	15,02	0,75	0,41
1,36	84,78	11,54	15,42	0,92	0,43
1,63	83,41			1,02	0,43
2,04	82,82			1,22	0,39
2,31	82,76			1,49	0,35
2,72	82,70			1,87	0,32
3,40	83,01			2,00	0,31
4,07	82,47			2,24	0,29
4,75	82,42			2,44	0,28
5,43	82,28			2,61	0,27
6,11	82,46			2,82	0,27
6,79	82,45			3,09	0,27
7,47	82,55			3,33	0,26
8,15	82,27			3,57	0,26
8,83	82,37			3,80	0,25
9,51	80,85			3,94	0,25
10,19	82,57			4,28	0,25
10,86	83,48			4,89	0,25
11,54	83,57			5,30	0,25
				5,57	0,25
				5,87	0,25
				6,25	0,25
				6,45	0,25
				6,72	0,26
				7,13	0,27
				7,33	0,27
				7,64	0,27
				7,88	0,27
				8,05	0,27
				8,42	0,27
				8,69	0,28
				9,07	0,29
				9,34	0,29
				9,68	0,29
				9,91	0,29
				10,32	0,29
				10,53	0,30
				10,80	0,31
				11,00	0,31
				11,27	0,31
				11,68	0,31

Tabela A.18 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 0,5 \text{ g/L}$; $K = 1,125 \text{ mS/cm}$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	96,61	2,44	16,43	0,27	0,01
0,54	92,46	4,35	12,54	0,54	0,08
0,81	88,09	6,93	11,58	0,61	0,17
1,09	88,26	8,83	11,36	0,71	0,28
1,36	88,58	11,54	12,52	0,88	0,36
1,63	85,69			0,98	0,37
2,04	84,84			1,15	0,39
2,31	86,57			1,32	0,39
2,72	85,50			1,49	0,39
3,40	89,35			1,77	0,38
4,07	88,72			1,97	0,38
4,75	89,44			2,38	0,37
5,43	90,07			2,72	0,37
6,11	90,33			2,99	0,38
6,79	90,18			3,63	0,38
7,47	91,11			3,87	0,38
8,15	90,62			4,24	0,40
8,83	91,75			4,58	0,40
9,51	91,81			4,96	0,41
10,19	91,05			5,30	0,42
10,86	92,05			5,70	0,42
11,54	92,18			6,11	0,43
				6,45	0,43
				6,93	0,44
				7,27	0,43
				7,67	0,43
				8,01	0,44
				8,49	0,45
				8,69	0,45
				9,03	0,45
				9,44	0,46
				9,78	0,45
				10,39	0,46
				10,59	0,45
				11,00	0,46
				11,27	0,46
				11,48	0,47
				11,68	0,47

Tabela A.19 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 1 \text{ g/L}$; $K = 2,22 \text{ mS/cm}$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	97,43	2,44	11,67	0,34	0,01
0,54	94,92	4,35	10,16	0,48	0,07
0,81	91,00	6,93	9,60	0,65	0,20
1,09	88,78	8,83	9,58	0,75	0,26
1,36	86,72	11,54	8,40	0,92	0,33
1,63	85,00			1,05	0,37
2,04	83,66			1,22	0,39
2,31	80,17			1,46	0,40
2,72	79,67			1,77	0,41
3,40	80,81			1,97	0,41
4,07	81,97			2,44	0,40
4,75	84,27			2,72	0,40
5,43	82,45			2,99	0,40
6,11	83,85			3,46	0,40
6,79	85,08			3,73	0,40
7,47	84,98			4,14	0,40
8,15	85,89			4,45	0,40
8,83	87,02			4,69	0,40
9,51	87,11			5,30	0,42
10,19	87,16			5,67	0,42
10,86	87,47			6,04	0,42
11,54	88,00			6,65	0,41
				7,20	0,42
				7,61	0,43
				7,88	0,43
				8,35	0,43
				8,73	0,43
				9,24	0,42
				9,64	0,42
				10,02	0,42
				10,66	0,42
				11,20	0,43
				11,68	0,43

Tabela A.20 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 2 \text{ g/L}$; $K = 4,24 \text{ mS/cm}$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	97,22	2,44	16,18	0,20	0,01
0,54	94,47	4,35	12,19	0,41	0,01
0,81	93,21	6,93	12,37	0,51	0,01
1,09	90,75	8,83	13,38	0,75	0,09
1,36	86,76	11,54	12,06	0,88	0,14
1,63	86,03			1,05	0,22
2,04	87,91			1,15	0,27
2,31	87,41			1,32	0,31
2,72	86,98			1,49	0,32
3,40	86,90			1,63	0,34
4,07	86,50			2,00	0,38
4,75	85,94			2,21	0,39
5,43	85,77			2,38	0,40
6,11	90,08			2,68	0,41
6,79	90,24			3,40	0,41
7,47	91,54			4,07	0,41
8,15	92,30			4,48	0,41
8,83	90,77			4,72	0,42
9,51	90,88			5,16	0,44
10,19	91,35			5,40	0,45
10,86	92,30			6,18	0,45
11,54	92,36			6,55	0,43
				6,86	0,42
				7,33	0,41
				7,61	0,40
				8,01	0,40
				8,42	0,41
				9,03	0,41
				9,34	0,40
				9,88	0,39
				10,53	0,39
				10,80	0,40
				11,17	0,39
				11,48	0,40
				11,68	0,40

Tabela A.21 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g/L}$; $K = 10,40 \text{ mS/cm}$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,27	97,39	2,44	19,51	0,34	0,00
0,54	94,40	4,35	14,93	0,48	0,00
0,81	91,87	6,93	14,45	0,61	0,03
1,09	90,07	8,83	13,37	0,71	0,08
1,36	88,16	11,54	13,76	0,78	0,12
1,63	87,11			1,15	0,31
2,04	85,93			1,29	0,34
2,31	86,11			1,49	0,39
2,72	84,92			1,70	0,41
3,40	84,38			1,97	0,43
4,07	85,16			2,17	0,43
4,75	84,80			2,44	0,44
5,43	85,30			2,85	0,44
6,11	85,70			3,12	0,45
6,79	83,50			3,46	0,45
7,47	83,66			3,80	0,45
8,15	82,56			4,21	0,45
8,83	82,25			4,48	0,45
9,51	82,84			4,75	0,46
10,19	84,42			5,03	0,46
10,86	84,20			5,36	0,46
11,54	84,24			5,84	0,46
				6,32	0,47
				6,65	0,47
				7,13	0,47
				7,54	0,46
				7,81	0,46
				8,08	0,46
				8,49	0,45
				8,76	0,45
				9,10	0,44
				9,44	0,43
				9,78	0,43
				10,05	0,43
				10,80	0,42
				11,10	0,42
				11,20	0,44
				11,48	0,46
				11,68	0,46

Tabela A.22 – Resultados experimentais em contra-corrente ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, s}/C_{\text{O}_3, e}$
0,27	97,99	2,44	19,03	0,20	0,01
0,54	96,34	4,35	10,19	0,34	0,05
0,81	95,16	6,93	8,27	0,48	0,10
1,09	94,52	8,83	8,86	0,61	0,14
1,36	93,73	11,54	7,62	0,75	0,18
1,63	93,03			0,88	0,21
2,04	92,16			1,02	0,23
2,31	92,17			1,15	0,26
2,72	92,30			1,29	0,28
3,40	91,29			1,43	0,29
4,07	91,31			1,70	0,32
4,75	91,74			1,97	0,34
5,43	91,68			2,24	0,35
6,11	92,16			2,58	0,36
6,79	92,62			2,85	0,36
7,47	92,34			3,12	0,36
8,15	92,92			3,53	0,38
8,83	92,37			3,80	0,39
9,51	93,31			4,14	0,38
10,19	92,95			4,62	0,38
10,86	93,51			5,03	0,37
11,54	93,40			5,43	0,38
				5,84	0,38
				6,25	0,38
				6,72	0,37
				7,06	0,37
				7,67	0,37
				8,01	0,38
				8,56	0,38
				9,10	0,40
				9,37	0,40
				9,91	0,41
				10,46	0,42
				10,73	0,41
				11,00	0,41
				11,27	0,41
				11,68	0,42

B. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização dos corantes estudados

Tabela B.1 – Resultados experimentais do corante C.I. Basic Red 14 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,27	99,72	0,34	0,02
0,54	98,20	0,48	0,03
0,81	96,49	0,61	0,09
1,09	94,79	0,75	0,18
1,36	93,93	0,92	0,26
1,63	92,37	1,02	0,29
2,04	93,48	1,15	0,32
2,31	94,13	1,29	0,35
2,72	93,73	1,43	0,37
3,40	95,44	1,70	0,41
4,07	95,93	1,97	0,42
4,75	96,30	2,17	0,42
5,43	97,07	2,48	0,43
6,11	96,45	2,78	0,43
6,79	96,15	3,06	0,43
7,47	96,33	3,46	0,43
8,15	95,52	4,07	0,43
8,83	95,24	4,55	0,44
9,51	94,17	4,96	0,43
10,19	93,71	5,43	0,45
10,86	94,07	5,98	0,47
11,54	94,23	6,65	0,48
		6,93	0,46
		7,33	0,45
		7,74	0,46
		8,01	0,46
		8,42	0,48
		8,83	0,47
		9,17	0,46
		9,51	0,45
		9,85	0,45
		10,19	0,45
		10,66	0,46
		11,14	0,46
		11,41	0,45
		11,68	0,45

Tabela B.2 – Resultados experimentais do corante C.I. Direct Blue 78 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,27	99,60	2,44	35,51	0,27	0,01
0,54	98,07	4,35	19,18	0,54	0,01
0,81	96,36	6,93	19,70	0,65	0,04
1,09	94,52	8,83	17,91	0,71	0,08
1,36	94,64	11,54	18,82	0,88	0,17
1,63	93,79			1,02	0,24
2,04	94,31			1,15	0,29
2,31	93,40			1,29	0,32
2,72	93,26			1,43	0,34
3,40	92,17			1,63	0,37
4,07	93,23			1,83	0,39
4,75	92,32			2,11	0,41
5,43	92,89			2,38	0,44
6,11	92,15			2,65	0,46
6,79	93,66			3,06	0,47
7,47	94,75			3,26	0,47
8,15	94,24			3,53	0,46
8,83	94,12			3,80	0,45
9,51	94,35			4,21	0,44
10,19	93,49			4,62	0,41
10,86	93,62			5,06	0,40
11,54	93,83			5,77	0,39
				6,32	0,41
				6,52	0,42
				6,72	0,43
				7,06	0,46
				7,40	0,47
				7,74	0,47
				8,08	0,48
				8,96	0,48
				9,37	0,49
				9,71	0,50
				10,05	0,51
				10,32	0,51
				10,73	0,50
				11,00	0,49
				11,41	0,49
				11,82	0,50

Tabela B.3 – Resultados experimentais do corante C.I. Disperse Violet 26 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante, e}} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,27	85,73	2,44	13,63	0,41	0,02
0,54	74,80	4,35	6,30	0,65	0,10
0,81	62,26	6,93	8,38	0,75	0,16
1,09	51,73	8,83	6,81	0,88	0,21
1,36	43,66	11,54	8,36	1,02	0,24
1,63	36,93			1,15	0,27
2,04	29,59			1,29	0,31
2,31	27,65			1,49	0,36
2,72	25,73			1,70	0,37
3,40	27,65			1,90	0,38
4,07	26,94			2,24	0,40
4,75	29,31			2,65	0,42
5,43	29,47			2,85	0,41
6,11	28,31			3,12	0,40
6,79	31,30			3,26	0,39
7,47	34,45			3,40	0,48
8,15	32,84			3,67	0,47
8,83	32,60			4,01	0,45
9,51	32,95			4,48	0,44
10,19	32,30			4,89	0,41
10,86	33,68			5,30	0,40
11,54	34,00			5,64	0,40
				5,84	0,41
				6,04	0,42
				6,45	0,43
				6,99	0,46
				7,20	0,47
				8,01	0,48
				8,69	0,49
				9,24	0,48
				9,51	0,50
				9,91	0,50
				10,73	0,51
				11,27	0,51
				11,68	0,51

Tabela B.4 – Resultados experimentais do corante C.I. Disperse Violet 26 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 80 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
1,36	49,50	4,75	7,70	0,81	0,26
2,04	49,69			1,36	0,36
2,72	51,96			1,70	0,37
3,40	49,18			2,17	0,42
4,07	50,37			2,58	0,43
4,75	48,59			3,53	0,42
				3,94	0,41
				4,48	0,41
				4,75	0,42

Tabela B.5 – Resultados experimentais do corante C.I. Disperse Violet 26 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 110 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,68	58,03	2,71	8,26	0,81	0,34
1,36	72,06			1,22	0,40
2,71	70,76			2,63	0,45

Tabela B.6 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Yellow 3 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante, e}} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, \text{e}} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, \text{s}}/C_{\text{O}_3, \text{e}}$
0,3	97,73	2,4	27,54	0,48	0,03
0,5	92,07	4,3	18,56	0,68	0,04
0,8	86,58	6,9	16,45	0,78	0,06
1,1	86,06	8,8	17,75	0,95	0,11
1,4	85,70	11,5	16,05	1,09	0,19
1,6	86,39			1,29	0,31
2,0	85,20			1,36	0,32
2,3	84,34			1,56	0,33
2,7	84,70			1,87	0,38
3,4	83,12			2,31	0,42
4,1	84,65			2,72	0,44
4,8	85,87			3,12	0,45
5,4	85,99			3,53	0,45
6,1	86,64			3,94	0,46
6,8	86,16			4,48	0,47
7,5	86,40			4,75	0,47
8,1	84,96			5,16	0,48
8,8	86,27			5,43	0,48
9,5	86,39			6,11	0,49
10,2	86,03			6,59	0,50
10,9	85,56			6,93	0,52
11,5	86,30			7,40	0,51
				7,61	0,50
				7,95	0,50
				8,15	0,51
				8,42	0,51
				8,76	0,50
				9,10	0,50
				9,91	0,50
				10,53	0,50
				11,00	0,49
				11,41	0,49
				11,82	0,49

Tabela B.7 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Yellow 3 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante, e}} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{\text{O}_3, \text{e}} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{\text{O}_3, \text{s}}/C_{\text{O}_3, \text{e}}$
0,3	93,72	2,4	18,66	0,3	0,02
0,5	90,04	4,3	12,28	0,6	0,11
0,8	89,33	6,9	13,71	0,9	0,32
1,1	87,83	8,8	11,22	1,2	0,44
1,4	86,52	11,5	11,59	1,5	0,48
1,6	88,31			1,8	0,50
2,0	89,38			2,1	0,50
2,3	88,31			2,4	0,52
2,7	89,67			2,7	0,53
3,4	87,53			3,0	0,54
4,1	88,58			3,3	0,54
4,8	88,31			3,6	0,55
5,4	88,13			3,9	0,56
6,1	88,81			4,2	0,57
6,8	86,82			4,5	0,58
7,5	87,47			4,8	0,58
8,1	87,26			5,1	0,59
8,8	87,31			5,4	0,59
9,5	87,49			5,7	0,58
10,2	88,16			6,0	0,58
10,9	88,06			6,3	0,57
11,5	88,21			6,6	0,57
				6,9	0,57
				7,2	0,58
				7,5	0,58
				7,8	0,58
				8,1	0,58
				8,4	0,58
				8,7	0,58
				9,0	0,58
				9,3	0,58
				9,6	0,58
				9,9	0,59
				10,2	0,58
				10,5	0,58
				10,8	0,58
				11,1	0,58
				11,4	0,59
				11,7	0,60

Tabela B.8 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Blue 5
 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$;
 $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,27	97,01	2,44	29,69	0,27	0,01
0,54	96,05	4,35	23,35	0,41	0,01
0,81	95,99	6,93	16,97	0,61	0,02
1,09	95,09	8,83	19,19	0,71	0,04
1,36	96,21	11,54	17,91	0,81	0,08
1,63	95,07			1,02	0,18
2,04	94,71			1,22	0,25
2,31	94,15			1,36	0,29
2,72	94,79			1,63	0,38
3,40	94,38			1,90	0,43
4,07	95,04			2,17	0,45
4,75	96,33			2,38	0,48
5,43	95,68			2,72	0,49
6,11	97,03			2,99	0,49
6,79	97,38			3,26	0,50
7,47	97,07			3,67	0,50
8,15	96,28			3,94	0,51
8,83	97,22			4,21	0,51
9,51	96,94			4,55	0,52
10,19	97,61			4,89	0,52
10,86	97,60			5,30	0,52
11,54	97,59			5,57	0,52
				6,11	0,51
				6,52	0,52
				6,86	0,53
				7,33	0,54
				7,61	0,53
				7,88	0,52
				8,28	0,51
				9,24	0,52
				9,51	0,53
				9,98	0,53
				10,32	0,53
				10,73	0,54
				11,07	0,55
				11,41	0,55
				11,68	0,55

Tabela B.9 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Red 241 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,27	98,93	2,44	28,52	0,20	0,01
0,54	96,75	4,35	20,33	0,41	0,01
0,81	95,19	6,93	20,99	0,54	0,03
1,09	95,10	8,83	21,71	0,68	0,08
1,36	94,70	11,54	21,71	0,92	0,26
1,63	94,24			1,02	0,30
2,04	94,27			1,22	0,37
2,31	94,16			1,43	0,40
2,72	93,50			1,70	0,43
3,40	93,84			1,97	0,43
4,07	94,67			2,17	0,46
4,75	94,34			2,38	0,47
5,43	93,44			2,65	0,48
6,11	93,51			2,92	0,49
6,79	93,85			3,33	0,49
7,47	93,39			3,73	0,49
8,15	94,60			4,01	0,49
8,83	95,16			4,35	0,49
9,51	95,34			4,75	0,49
10,19	95,79			5,43	0,52
10,86	95,69			6,11	0,53
11,54	96,06			6,65	0,53
				7,06	0,54
				7,61	0,54
				7,81	0,54
				8,56	0,56
				8,96	0,56
				9,37	0,56
				9,78	0,56
				10,05	0,55
				10,32	0,55
				10,80	0,55
				11,41	0,56
				11,75	0,56
				11,41	0,43
				11,68	0,43

Tabela B.10 – Resultados experimentais do corante C.I. Reactive Red 241 hidrolisado ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	%Remoção TOC	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,27	99,15	2,44	27,66	0,20	0,05
0,54	97,18	4,35	25,89	0,27	0,05
0,81	94,21	6,93	25,55	0,45	0,05
1,09	91,50	8,83	25,97	0,58	0,09
1,36	90,42	11,54	25,72	0,68	0,11
1,63	89,77			0,81	0,16
2,04	88,56			1,02	0,25
2,31	88,45			1,22	0,30
2,72	88,13			1,43	0,34
3,40	90,38			1,63	0,36
4,07	91,05			1,83	0,38
4,75	90,81			2,24	0,41
5,43	91,89			2,58	0,42
6,11	93,02			2,85	0,43
6,79	93,87			3,26	0,44
7,47	92,92			3,80	0,45
8,15	94,10			4,07	0,46
8,83	93,19			4,35	0,46
9,51	93,44			4,75	0,46
10,19	93,02			5,03	0,45
10,86	93,26			5,36	0,45
11,54	93,26			5,84	0,44
				6,11	0,44
				6,52	0,43
				6,93	0,44
				7,33	0,46
				7,61	0,48
				7,95	0,49
				8,15	0,48
				8,69	0,47
				9,10	0,49
				9,37	0,50
				9,91	0,49
				10,19	0,49
				10,59	0,48
				10,86	0,48
				11,27	0,48
				11,54	0,48
				11,82	0,47

Tabela B.11 – Resultados experimentais do corante C.I. Sulphur Black 1 ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção Cor	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,27	87,14	0,27	0,01
0,54	74,43	0,68	0,03
0,81	64,35	0,95	0,22
1,09	58,25	1,02	0,26
1,36	57,48	1,29	0,38
1,63	51,97	1,56	0,39
2,04	41,21	2,24	0,41
2,72	36,45	2,72	0,42
3,40	36,21	3,12	0,48
4,07	40,22	3,40	0,49
4,75	41,27	4,21	0,50
5,43	43,06	4,89	0,50
6,11	44,92	5,57	0,52
6,79	46,62	6,25	0,53
7,47	50,69	7,06	0,53
8,15	51,97	7,88	0,53
8,83	53,38	8,42	0,53
9,51	50,81	8,96	0,57
10,19	48,71	9,51	0,59
10,86	50,81	10,05	0,61
		10,46	0,62

C. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do efluente ER1

Tabela C.1 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	58,70	67,74	74,06	77,07	2,72	9,24
1,36	41,53	52,45	60,84	65,23	4,75	3,65
2,04	31,88	44,75	55,41	60,38	6,38	1,94
2,72	26,82	41,51	52,07	57,17	8,15	3,42
3,40	23,56	38,81	50,46	55,60		
4,07	22,66	39,22	50,95	55,83		
4,75	22,44	39,88	51,87	57,45		
5,43	21,58	38,26	49,91	56,29		
6,11	22,55	40,91	52,69	57,18		
6,79	23,61	42,51	54,73	60,30		
7,47	24,07	43,93	56,08	61,52		
8,15	23,92	43,53	55,66	61,18		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,27	0,01
0,48	0,01
0,88	0,01
1,09	0,01
1,43	0,02
1,63	0,02
1,77	0,02
2,17	0,03
2,38	0,46
2,48	0,49
2,58	0,50
2,85	0,47
3,12	0,50
3,33	0,49
3,53	0,46
3,73	0,50
4,01	0,49
4,21	0,48
4,41	0,49
4,62	0,49
5,03	0,49
5,36	0,50
5,70	0,51
5,98	0,51
6,11	0,50
6,32	0,51
6,79	0,52
7,27	0,53
7,81	0,54
8,15	0,55

Tabela C.2 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	59,16	69,93	76,96	79,46	2,72	5,59
1,36	42,00	55,08	63,64	65,90	4,75	2,33
2,04	34,43	52,13	63,12	66,99	6,38	3,50
2,72	30,25	49,78	61,32	65,48	8,15	3,26
3,40	27,09	46,55	58,22	62,28		
4,07	25,96	45,64	57,52	61,85		
4,75	25,67	45,02	56,80	60,72		
5,43	26,16	46,69	58,87	63,08		
6,11	26,18	47,14	59,25	63,53		
6,79	26,30	47,10	59,16	63,53		
7,47	26,35	47,29	59,30	63,66		
8,15	25,88	46,56	58,49	62,70		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,27	0,03
0,48	0,05
0,61	0,19
0,78	0,42
0,95	0,52
1,15	0,54
1,49	0,57
1,77	0,58
2,17	0,58
2,44	0,57
2,85	0,58
3,26	0,58
3,67	0,58
4,01	0,58
4,35	0,57
4,69	0,57
5,36	0,58
5,77	0,58
6,25	0,58
6,65	0,59
7,13	0,59
7,88	0,59
8,28	0,59

Tabela C.3 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 60 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	30,64	57,42	69,36	74,61	2,72	3,53
1,36	29,32	54,12	65,89	70,89	4,75	3,99
2,04	28,88	53,45	65,59	70,76	6,38	5,36
2,72	28,87	53,16	64,75	70,71	8,15	4,68
3,40	28,77	52,95	65,27	70,48		
4,07	28,59	52,27	64,51	69,90		
4,75	28,68	52,46	64,87	70,60		
5,43	27,47	49,67	61,82	67,03		
6,11	28,20	51,12	63,39	68,66		
6,79	27,77	50,95	62,78	68,00		
7,47	28,28	51,73	63,88	69,31		
8,15	27,73	50,22	62,21	67,69		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,81	0,55
1,15	0,56
1,49	0,54
1,90	0,52
2,24	0,52
2,58	0,50
2,99	0,50
3,80	0,47
4,41	0,49
5,43	0,53
5,98	0,55
6,52	0,57
6,93	0,57
7,54	0,58
7,95	0,55
8,56	0,53

Tabela C.4 – Resultados experimentais ($Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 14,73 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
2,11	64,69	79,63	86,36	89,05	2,11	14,04
4,14	52,86	75,55	84,17	87,77	4,14	5,51
6,04	45,80	72,77	82,32	86,15	6,04	7,67
7,47	42,35	71,58	81,66	85,65	7,47	8,10
2,11	40,77	71,76	81,77	85,65		
4,14	39,99	71,86	81,81	85,65		
6,04	40,47	73,92	83,65	87,27		
7,47	40,60	74,33	83,82	87,18		
2,11	41,33	75,22	84,45	87,70		
4,14	41,06	74,24	83,63	87,04		
6,04	40,75	74,02	83,42	86,81		
7,47	64,69	79,63	86,36	89,05		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,27	0,01
0,37	0,02
0,41	0,06
0,46	0,11
0,53	0,21
0,65	0,30
0,85	0,41
0,95	0,46
1,09	0,50
1,22	0,53
1,43	0,56
1,70	0,59
1,97	0,60
2,17	0,60
2,44	0,61
2,65	0,61
2,92	0,61
3,12	0,61
3,26	0,60
3,60	0,62
3,90	0,61
4,28	0,62
4,58	0,65
4,86	0,64
5,16	0,63
5,57	0,63
5,94	0,64
6,45	0,64
6,86	0,65
7,20	0,66
7,61	0,67

Tabela C.5 – Resultados experimentais ($Q_L = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 3,68 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,6$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	27,19	48,45	57,44	60,90	2,72	5,51
1,36	22,72	40,25	51,07	55,12	4,75	6,70
2,04	20,21	35,94	47,45	51,87	6,38	7,24
2,72	19,64	35,27	47,23	51,82	8,42	9,29
3,40	19,74	35,38	47,76	52,81		
4,07	19,76	35,61	48,15	53,00		
4,75	19,81	35,89	48,28	53,31		
5,43	18,83	34,02	46,23	50,80		
6,11	19,60	35,41	48,00	52,81		
6,79	19,33	34,65	47,21	51,86		
7,47	19,32	34,68	47,02	51,74		
8,15	19,83	35,85	48,33	53,01		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,48	0,73
0,61	0,74
0,95	0,67
1,22	0,66
1,56	0,64
1,90	0,59
2,17	0,57
2,44	0,56
2,85	0,54
3,12	0,52
3,53	0,51
3,94	0,50
4,41	0,50
4,96	0,49
5,36	0,49
5,70	0,49
6,25	0,49
6,65	0,48
7,06	0,47
7,61	0,47
7,88	0,47
8,28	0,47
8,69	0,48

Tabela C.6 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 3$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	64,17	83,50	89,96	91,27	2,72	3,23
1,36	49,65	73,14	84,33	87,47	4,75	0,47
2,04	41,15	71,99	84,02	86,38	6,38	0,98
2,72	36,97	71,82	83,68	85,46	8,15	1,42
3,40	34,35	70,12	82,36	84,53		
4,07	32,72	69,50	81,91	83,87		
4,75	32,33	70,36	82,48	84,09		
5,43	32,94	71,81	82,68	84,00		
6,11	33,44	72,72	83,29	84,16		
6,79	33,89	73,09	83,43	84,22		
7,47	34,03	73,47	83,62	84,03		
8,15	34,92	74,28	84,01	84,24		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,14	0,02
0,27	0,12
0,41	0,31
0,54	0,48
0,95	0,60
1,22	0,63
1,56	0,63
1,90	0,62
2,24	0,63
2,85	0,66
3,40	0,65
3,60	0,63
4,01	0,62
4,48	0,61
5,09	0,60
5,98	0,60
6,52	0,60
7,20	0,61
7,88	0,62
8,28	0,62

Tabela C.7 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 5$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	29,52	60,86	75,53	80,70	2,72	0,04
1,36	28,52	57,75	72,81	78,98	4,75	0,19
2,04	27,88	56,73	71,57	78,06	6,38	0,69
2,72	27,52	55,41	69,99	76,75	8,15	0,53
3,40	27,25	56,02	70,41	76,87		
4,07	26,69	54,25	68,74	75,48		
4,75	27,41	54,44	68,98	75,36		
5,43	26,29	53,40	67,96	74,84		
6,11	27,31	55,12	69,56	75,98		
6,79	27,35	54,56	68,61	74,84		
7,47	25,92	51,71	65,68	72,54		
8,15	26,29	51,80	65,95	72,40		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,27	0,67
0,54	0,66
0,95	0,64
1,29	0,61
1,56	0,58
2,17	0,57
2,58	0,57
3,06	0,58
3,33	0,58
3,87	0,58
4,48	0,59
5,16	0,61
5,57	0,62
5,98	0,62
6,65	0,62
7,20	0,64
7,74	0,65
8,28	0,65

Tabela C.8 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	64,26	76,42	83,90	87,67	2,72	3,12
1,36	49,66	63,57	73,53	78,86	4,75	0,25
2,04	39,46	56,92	69,22	74,94	6,38	1,10
2,72	34,66	53,75	66,88	73,41	8,15	0,98
3,40	32,46	52,35	65,53	72,20		
4,07	31,26	51,65	65,37	72,08		
4,75	30,83	51,68	65,37	71,94		
5,43	30,68	51,50	65,40	71,96		
6,11	30,64	52,14	65,96	70,73		
6,79	31,00	52,36	65,89	72,77		
7,47	32,84	53,59	66,79	74,16		
8,15	31,43	53,19	67,04	73,60		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,27	0,37
0,48	0,41
0,61	0,42
0,95	0,44
1,29	0,44
1,49	0,45
1,97	0,45
2,31	0,46
2,65	0,45
2,99	0,45
3,53	0,46
4,01	0,46
4,89	0,47
5,57	0,48
6,25	0,50
6,79	0,50
7,61	0,51
8,28	0,50

Tabela C.9 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 10$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	28,70	49,37	61,94	69,33	2,72	0,24
1,36	29,33	51,87	65,74	71,98	4,75	1,71
2,04	29,39	53,18	67,38	73,39	6,38	1,71
2,72	29,12	52,97	67,15	73,26	8,15	1,22
3,40	29,19	53,40	67,64	73,30		
4,07	30,14	55,74	69,98	75,12		
4,75	29,88	55,34	69,46	75,37		
5,43	29,69	54,69	69,07	75,25		
6,11	30,66	56,32	70,82	76,95		
6,79	29,84	54,28	68,66	74,61		
7,47	30,58	56,28	70,97	77,51		
8,15	30,85	56,72	71,28	77,57		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,27	0,60
0,54	0,57
0,81	0,56
1,22	0,54
1,56	0,53
1,97	0,52
2,24	0,52
2,99	0,51
3,67	0,52
4,21	0,51
4,69	0,51
5,23	0,52
5,64	0,53
6,25	0,54
6,93	0,53
7,33	0,53
7,74	0,53

D. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do efluente ER2

Tabela D.1 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 40 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	72,92	83,39	88,65	91,83	3,26	15,88
1,36	58,68	72,93	81,22	87,49	5,30	12,27
2,04	50,63	68,68	77,69	84,81	7,06	6,12
2,72	46,62	66,06	75,90	84,70	8,83	7,27
3,40	43,20	63,61	74,03	83,71		
4,07	39,97	59,34	70,05	80,31		
4,75	38,48	57,61	68,80	80,43		
5,43	37,29	56,70	68,67	79,94		
6,11	36,97	56,71	68,15	79,75		
6,79	35,62	53,96	66,21	78,05		
7,47	35,78	54,92	67,34	79,09		
8,15	37,45	58,17	70,57	82,65		
8,83	40,04	63,29	75,37	87,18		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,41	0,02
0,51	0,04
0,61	0,10
0,81	0,20
0,95	0,24
1,15	0,31
1,29	0,35
1,49	0,38
1,63	0,41
1,83	0,43
2,24	0,47
2,72	0,49
3,12	0,49
3,60	0,49
3,94	0,50
4,28	0,50
4,89	0,50
5,43	0,50
5,91	0,50
6,38	0,50
6,72	0,50
7,06	0,49
7,33	0,49
7,61	0,48
8,28	0,49
8,69	0,50
8,96	0,50

Tabela D.2 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	40,95	65,72	76,83	88,03	2,72	5,83
1,36	43,17	69,87	80,38	90,65	4,75	13,13
2,04	44,22	70,99	81,11	91,18	6,38	5,83
2,72	43,79	69,39	79,86	90,37	8,15	14,50
3,40	43,52	69,51	79,77	90,33		
4,07	43,74	69,82	80,33	90,82		
4,75	43,67	69,42	79,67	89,04		
5,43	43,29	69,17	80,06	91,07		
6,11	43,37	69,33	79,73	90,65		
6,79	44,12	70,53	80,99	91,32		
7,47	44,05	69,83	80,73	91,02		
8,15	44,30	70,33	80,54	89,95		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,34	0,39
0,54	0,38
1,02	0,44
1,29	0,48
1,56	0,49
1,90	0,51
2,31	0,53
2,65	0,53
3,06	0,54
3,80	0,53
4,48	0,54
4,75	0,55
5,30	0,55
5,57	0,55
5,98	0,54
6,25	0,54
6,52	0,54
7,06	0,54
7,20	0,55
7,74	0,56
8,01	0,56
8,28	0,56

Tabela D.3 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 60 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	45,83	74,18	83,73	93,43	2,72	12,79
1,36	47,38	75,90	85,31	92,88	4,75	14,10
2,04	48,02	76,60	85,86	93,92	6,38	15,41
2,72	48,30	76,78	85,62	93,94	8,15	16,10
3,40	48,32	77,43	86,48	93,43		
4,07	48,40	77,10	86,36	94,78		
4,75	48,44	76,62	85,88	94,03		
5,43	48,35	77,14	86,29	95,04		
6,11	48,22	76,85	86,15	95,07		
6,79	48,12	76,70	85,77	94,43		
7,47	48,10	75,97	85,38	93,61		
8,15	48,57	77,37	86,09	94,29		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,41	0,45
0,54	0,45
0,81	0,46
0,95	0,47
1,15	0,49
1,29	0,49
1,56	0,50
1,90	0,51
2,24	0,52
2,44	0,52
2,99	0,53
3,40	0,53
4,21	0,53
4,62	0,53
5,03	0,53
5,57	0,52
6,04	0,52
6,52	0,52
7,13	0,53
7,67	0,53
7,95	0,53
8,42	0,53

Tabela D.4 – Resultados experimentais ($Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 14,73 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	47,65	77,02	85,16	89,85	2,11	18,37
1,36	53,30	82,08	88,84	91,91	4,14	11,86
2,04	55,47	83,75	90,09	92,94	6,04	12,09
2,72	56,31	83,80	89,95	92,18	7,54	18,97
3,40	56,77	84,53	90,59	93,06		
4,07	57,17	84,79	90,82	93,02		
4,75	58,10	85,33	91,09	92,91		
5,43	57,78	84,89	90,60	92,69		
6,11	56,89	84,67	90,52	92,77		
6,79	56,67	84,41	90,26	92,33		
7,47	56,30	84,45	90,01	91,78		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,27	0,54
0,41	0,54
0,65	0,53
0,81	0,51
1,09	0,52
1,36	0,52
1,56	0,52
1,77	0,51
2,24	0,52
2,72	0,51
3,26	0,52
3,53	0,52
3,94	0,51
4,28	0,52
4,62	0,53
4,89	0,53
5,36	0,54
5,77	0,53
5,98	0,53
6,45	0,53
6,93	0,54
7,27	0,53
7,61	0,53

Tabela D.5 – Resultados experimentais ($Q_L = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 3,68 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 8,4$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	58,70	63,33	72,58	81,17	2,72	12,88
1,36	45,96	54,46	65,46	76,09	4,75	12,88
2,04	37,85	47,72	60,69	73,16	6,38	8,82
2,72	34,35	46,67	59,84	73,86	8,15	7,49
3,40	32,30	44,87	57,98	71,84		
4,07	31,04	43,98	58,24	70,83		
4,75	30,08	43,41	57,07	71,38		
5,43	29,83	42,60	56,50	70,68		
6,11	30,25	43,52	57,51	72,12		
6,79	30,37	43,76	57,60	71,74		
7,47	28,93	41,24	54,70	68,87		
8,15	28,68	40,38	53,73	68,15		
9,51	30,40	44,20	57,91	72,07		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,41	0,02
0,81	0,02
1,22	0,03
1,49	0,06
1,63	0,10
1,90	0,17
2,04	0,20
2,58	0,32
2,99	0,39
3,40	0,42
3,80	0,46
4,21	0,48
4,62	0,50
5,16	0,51
5,43	0,52
5,84	0,52
6,25	0,52
6,79	0,53
7,20	0,53
7,61	0,54
7,88	0,54
8,42	0,54
8,69	0,54
8,96	0,54
9,24	0,54
9,78	0,54

Tabela D.6 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 3$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	69,16	82,73	88,56	87,76	2,72	8,47
1,36	54,64	76,16	83,59	80,21	4,75	3,30
2,04	45,23	69,06	77,24	74,39	6,38	3,12
2,72	40,45	66,31	75,78	71,61	8,15	11,81
3,40	37,49	65,34	78,16	77,43		
4,07	35,20	62,93	75,38	72,67		
4,75	35,40	61,44	72,94	67,54		
5,43	35,04	62,08	74,73	68,76		
6,11	34,29	62,83	75,36	72,37		
6,79	34,71	63,87	75,23	72,61		
7,47	36,39	67,40	77,62	75,09		
8,15	36,54	66,63	77,13	75,29		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,34	0,01
0,54	0,01
0,61	0,05
0,81	0,15
0,95	0,21
1,09	0,27
1,43	0,43
1,70	0,51
1,90	0,56
2,17	0,58
2,65	0,61
3,12	0,63
3,53	0,64
4,07	0,65
4,35	0,66
4,62	0,65
5,03	0,66
5,43	0,66
6,25	0,67
6,72	0,66
7,47	0,68
7,88	0,68
8,28	0,69

Tabela D.7 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 5$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	67,73	82,49	88,74	92,42	2,72	22,72
1,36	53,98	76,22	84,88	91,09	4,75	18,59
2,04	48,92	77,22	86,54	91,91	6,38	17,30
2,72	44,30	72,54	82,48	89,14	7,61	15,28
3,40	42,21	72,11	83,19	91,18		
4,07	41,16	70,86	82,23	90,20		
4,75	41,40	71,89	82,96	90,40		
5,43	41,52	71,89	82,58	89,82		
6,11	40,94	70,30	81,29	88,53		
6,79	39,90	68,40	79,84	88,42		
7,47	39,90	67,50	77,76	84,80		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,54	0,03
0,65	0,08
0,81	0,20
0,95	0,27
1,22	0,33
1,43	0,37
1,70	0,40
1,90	0,43
2,17	0,47
2,58	0,49
2,99	0,49
3,53	0,50
3,94	0,51
4,41	0,52
4,69	0,52
5,03	0,52
5,43	0,53
5,70	0,54
6,32	0,55
6,65	0,54
7,06	0,54
7,33	0,55
7,61	0,55

Tabela D.8 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	68,82	80,41	85,57	88,40	2,72	20,12
1,36	58,78	78,42	85,57	90,40	4,75	13,95
2,04	50,21	73,79	82,25	90,42	6,38	16,34
2,72	45,54	69,61	78,92	85,72	8,15	13,44
3,40	42,89	68,55	78,85	88,42		
4,07	41,87	67,99	77,98	88,97		
4,75	43,09	71,69	81,15	88,33		
5,43	44,48	73,70	82,88	89,83		
6,11	44,33	73,08	81,95	89,24		
6,79	43,87	72,20	81,54	89,41		
7,47	43,67	72,24	81,73	90,08		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,34	0,01
0,54	0,02
0,68	0,11
0,88	0,19
1,09	0,25
1,36	0,32
1,77	0,41
2,04	0,44
2,31	0,46
2,72	0,48
3,06	0,49
3,40	0,49
3,87	0,50
4,21	0,50
4,89	0,52
5,57	0,54
6,04	0,54
6,79	0,54
7,06	0,54
7,40	0,54
7,88	0,54
8,42	0,54
8,96	0,54

Tabela D.9 – Resultados experimentais ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 10$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	%Remoção (α (254))	%Remoção (α (436))	%Remoção (α (525))	%Remoção (α (620))	θ	%Remoção TOC
0,68	38,25	58,54	69,59	77,89	2,72	29,16
1,36	38,14	61,37	72,72	84,13	4,75	20,06
2,04	38,80	65,05	76,26	87,47	8,15	16,48
2,72	37,98	64,12	75,43	86,63		
3,40	38,02	64,22	75,36	85,78		
4,07	38,57	66,31	77,38	86,70		
4,75	38,13	65,80	76,75	87,38		
5,43	38,39	66,18	77,49	87,68		
6,11	38,98	68,06	78,76	87,65		
6,79	38,94	67,30	78,33	87,24		
7,47	39,16	67,65	78,41	87,45		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,20	0,55
0,61	0,47
1,29	0,51
1,77	0,54
2,58	0,54
2,99	0,55
3,53	0,56
4,35	0,56
4,75	0,55
5,43	0,55
6,25	0,56
6,65	0,57
7,33	0,58
7,61	0,58

E. Resultados correspondentes aos ensaios de adsorção do corante ácido

Tabela E.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção.

Q_L (cm ³ /min)	$C_{\text{corante,e}}$ (mg/L)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	7	15	14,7	20	<0,707	9,1	44,7	73,6	0,48	8,17

Tabela E.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e
1,2	0,0001	33,1	0,0510
2,5	0,0010	66,8	0,0649
3,7	0,0002	169,2	0,0736
4,9	0,0003	250,1	0,0844
6,1	0,0002	345,7	0,1423
7,4	0,0023	423,0	0,1560
9,2	0,0014	523,5	0,2459
12,3	0,0016	578,7	0,2763
15,9	0,0013	701,5	0,3463
19,6	0,0015	989,8	0,5686
22,1	0,0013		
29,4	0,0020		
33,1	0,0019		
36,8	0,0025		
41,7	0,0026		
45,4	0,0027		
49,0	0,0036		
53,3	0,0030		
57,0	0,0036		
61,9	0,0038		
66,8	0,0034		
69,3	0,0030		
79,0	0,0037		
169,2	0,0065		
172,9	0,0067		
177,2	0,0066		
180,8	0,0068		
185,1	0,0084		
190,0	0,0089		
194,3	0,0085		
199,2	0,0095		
207,8	0,0107		
212,1	0,0113		
218,2	0,0121		
222,5	0,0126		
226,8	0,0128		
228,0	0,0130		
230,5	0,0141		

θ	$C/C_e \text{ Cor}$
236,9	0,0161
241,4	0,0174
251,3	0,0216
349,5	0,0869
352,5	0,0925
353,1	0,0984
361,7	0,0975
364,7	0,0974
373,3	0,1002
377,6	0,0987
382,5	0,1000
386,2	0,0986
392,3	0,0947
397,8	0,0983
402,7	0,0981
408,2	0,0992
413,8	0,1053
419,3	0,0995
423,0	0,1075
523,5	0,1959
530,2	0,2107
534,5	0,2227
537,3	0,2238
542,5	0,2280
551,1	0,2228
556,6	0,2200
561,2	0,2222
566,4	0,2228
570,1	0,2259
576,2	0,2275
578,7	0,2249
584,2	0,2352
587,2	0,2347
589,3	0,2428
591,4	0,2369
605,1	0,2504
610,5	0,2716
701,5	0,3147
719,9	0,3332
740,1	0,3341
809,9	0,3894
849,2	0,4083
890,3	0,4527
894,0	0,4576
984,1	0,4963
989,8	0,4968
993,9	0,4994
999,4	0,4961
1003,5	0,4938
1010,4	0,4925

Tabela E.3 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção.

Q_L (cm ³ /min)	$C_{\text{corante,e}}$ (mg/L)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	7	15	14,7	20	0,707- 1,18	8,7	42,7	73,6	0,45	8,28

Tabela E.4 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e Cor
0,6	0,0000
1,2	0,0000
1,8	0,0000
2,4	0,0000
3,0	0,0000
3,6	0,0000
4,2	0,0000
4,8	0,0000
5,4	0,0000
6,0	0,0000
6,6	0,0000
7,2	0,0000
8,5	0,0000
9,7	0,0000
10,9	0,0000
12,1	0,0000
13,3	0,0000
14,5	0,0000
16,9	0,0035
19,3	0,0048
21,7	0,0049
24,1	0,0069
26,6	0,0091
29,0	0,0117
35,0	0,0215
37,4	0,0225
39,2	0,0284
41,1	0,0302
43,5	0,0361
45,9	0,0465
48,3	0,0570
50,7	0,0647
53,1	0,0728
55,5	0,0842
58,0	0,0898
61,6	0,1021
65,2	0,1124
68,8	0,1279
72,4	0,1352
79,1	0,1651

θ	$C/C_e \text{ Cor}$
96,6	0,2250
172,1	0,3931
175,7	0,4022
179,3	0,4104
182,9	0,4117
186,5	0,4136
190,2	0,4155
193,8	0,4144
197,4	0,4149
199,2	0,4154
210,1	0,4173
213,7	0,4224
217,3	0,4223
220,9	0,4213
228,2	0,4253
235,4	0,4661
242,7	0,4779
350,7	0,5421
355,0	0,5495
357,4	0,5498
361,0	0,5588
368,2	0,5586
371,9	0,5500
374,9	0,5649
383,9	0,5563
392,4	0,5564
398,4	0,5565
405,7	0,5557
409,3	0,5579

Tabela E.5 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção.

Q_L (cm ³ /min)	$C_{\text{corante,e}}$ (mg/L)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	7	15	14,7	20	1,18– 2,0	9,1	44,7	73,6	0,47	8,28

Tabela E.6 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e
1,8	0,0032	14,5	0,2677
3,6	0,0036	359,2	0,6827
5,4	0,0049		
7,2	0,0047		
9,1	0,0058		
10,9	0,0085		
12,7	0,0091		
14,5	0,0113		
16,3	0,0127		
18,1	0,0140		
19,9	0,0187		
21,7	0,0200		
22,9	0,0218		
28,4	0,0334		
30,8	0,0373		
32,6	0,0415		
38,6	0,0554		
41,7	0,0640		
44,1	0,0695		
46,5	0,0745		
50,1	0,0938		
53,7	0,1017		
57,4	0,1130		
61,0	0,1220		
69,1	0,1485		
74,9	0,1666		
173,3	0,3787		
176,9	0,3966		
180,5	0,4130		
184,7	0,4209		
189,6	0,4315		
196,2	0,4349		
204,7	0,4502		
209,5	0,4533		
213,7	0,4584		
217,3	0,4605		
221,6	0,4633		
227,0	0,4812		
229,4	0,4767		
232,4	0,4789		

θ	$C/C_e \text{ Cor}$
235,4	0,4782
246,8	0,5052
254,0	0,5000
348,9	0,5845
353,8	0,6006
359,2	0,5997
364,6	0,6000
370,4	0,6165
381,5	0,6180
388,4	0,6264
393,2	0,6268
397,2	0,6337
401,5	0,6365

Tabela E.7 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção.

Q_L (cm ³ /min)	$C_{\text{corante,e}}$ (mg/l)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	10	7	15	14,7	20	0,707 -1,18	8,7	42,7	73,6	0,45	8,16

Tabela E.8 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e
0,6	0,0099	7,4	0,0914
1,8	0,0095	44,1	0,2166
3,1	0,0080	176,5	0,5193
4,3	0,0136	235,4	0,4877
5,5	0,0154	353,1	0,5600
6,7	0,0213	413,8	0,5810
8,0	0,0207	527,2	0,5882
9,2	0,0135		
10,4	0,0203		
11,6	0,0214		
12,9	0,0179		
14,1	0,0305		
15,3	0,0124		
16,6	0,0161		
17,8	0,0134		
19,6	0,0133		
27,6	0,0186		
30,0	0,0329		
33,1	0,0407		
35,6	0,0268		
39,2	0,0508		
41,7	0,0423		
44,1	0,0722		
47,8	0,0585		
51,5	0,0680		
55,2	0,0969		
58,8	0,1071		
69,3	0,1312		
72,3	0,1413		
172,9	0,3604		
176,5	0,3740		
181,4	0,3814		
186,3	0,3763		
191,3	0,3800		
196,2	0,3982		
202,3	0,3820		
211,5	0,3989		
217,0	0,3907		
222,5	0,3980		
228,0	0,4000		
233,5	0,3947		

θ	$C/C_e \text{ Cor}$
239,1	0,3935
245,2	0,4155
348,8	0,5170
353,7	0,5414
359,8	0,5405
367,8	0,5501
373,3	0,5394
384,3	0,5466
392,3	0,5396
399,7	0,5444
405,8	0,5643
413,8	0,5586
419,3	0,5514
424,2	0,5766
527,2	0,6053
533,3	0,5988
539,4	0,5988
543,7	0,6098
546,8	0,6095
552,3	0,5893
555,4	0,5834
563,3	0,5825

F. Resultados correspondentes aos ensaios de adsorção do corante C.I. Reactive Yellow 3

Tabela F.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção.

Q_L (cm ³ /min)	$C_{\text{corante,e}}$ (mg/L)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	10	7	14,6	14,3	20	0,707 -1,18	9,3	45,7	71,7	0,49	8,08

Tabela F.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e
1,2	0,0605	7,4	0,6664
2,5	0,4083	16,7	0,6787
3,7	0,5929	29,7	0,7117
5,0	0,6509	42,1	0,6983
6,2	0,7541	55,7	0,7177
7,4	0,7760	69,3	0,6923
9,3	0,7646	164,6	0,7186
11,1	0,7844	181,7	0,7724
13,0	0,8218	196,2	0,7824
16,7	0,8432	214,2	0,7699
22,3	0,8583	224,7	0,7707
26,0	0,8670	237,7	0,7933
29,7	0,8784	251,3	0,7902
33,4	0,8820	346,0	0,7982
37,1	0,8845	359,6	0,7785
42,1	0,8952	373,2	0,8144
48,3	0,9019	393,0	0,8287
55,7	0,9133	412,8	0,8649
69,3	0,9131	423,4	0,8789
164,6	0,9539	523,9	0,8752
176,0	0,9594	540,3	0,8517
181,7	0,9583	555,1	0,8438
187,5	0,9592	571,9	0,8754
196,2	0,9597	589,2	0,8674
204,3	0,9573		
208,2	0,9560		
214,2	0,9573		
220,3	0,9543		
224,7	0,9471		
229,6	0,9410		
233,3	0,9435		
237,7	0,9383		
251,3	0,9531		
346,0	0,9803		
350,3	0,9604		
355,3	0,9687		

θ	C/C_e Cor
359,6	0,9648
365,2	0,9648
370,1	0,9653
373,2	0,9656
382,5	0,9597
388,1	0,9662
393,0	0,9687
399,8	0,9673
406,6	0,9682
412,8	0,9546
423,4	0,9645
523,9	0,9801
528,6	0,9789
534,8	0,9760
540,3	0,9723
545,9	0,9743
555,1	0,9707
560,1	0,9702
567,4	0,9701
571,9	0,9699
578,1	0,9709
583,8	0,9701
589,2	0,9667

G. Resultados correspondentes aos ensaios de adsorção do efluente ER2

Tabela G.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ε_{Leito}	τ_i (min)
5	10	8,3	14,5	14,2	20	0,707 -1,18	9	44,2	71,2	0,47	7,98

Tabela G.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
3,8	0,0304	0,0558	0,0622	0,0626	7,4	0,0835
7,5	0,0349	0,0536	0,0546	0,0542	14,0	0,1375
10,0	0,0418	0,0685	0,0739	0,0779	31,5	0,1569
13,8	0,0473	0,0649	0,0649	0,0635	52,0	0,1571
20,1	0,0631	0,0767	0,0778	0,0769	66,4	0,1772
24,4	0,0725	0,0958	0,0986	0,1040	86,8	0,1792
27,6	0,0796	0,1036	0,1063	0,1089	169,2	0,2647
31,3	0,0860	0,1066	0,1074	0,1089	191,1	0,2607
41,1	0,1060	0,1274	0,1285	0,1280	220,2	0,2353
45,1	0,1128	0,1365	0,1402	0,1410	251,4	0,2317
51,4	0,1241	0,1495	0,1499	0,1497	351,3	0,2409
56,4	0,1328	0,1583	0,1604	0,1649	386,0	0,2003
60,8	0,1392	0,1674	0,1707	0,1742	431,1	0,2135
66,0	0,1476	0,1736	0,1754	0,1737	530,2	0,3023
80,6	0,1700	0,1944	0,1898	0,1805	565,7	0,2627
87,1	0,1819	0,2085	0,2086	0,2040	611,5	0,2845
168,9	0,2594	0,2724	0,2637	0,2401	709,9	0,2571
174,8	0,2651	0,2685	0,2552	0,2255	746,9	0,2815
180,6	0,2694	0,2787	0,2660	0,2379	768,2	0,2914
185,7	0,2747	0,2879	0,2783	0,2536		
191,1	0,2756	0,2826	0,2679	0,2362		
195,5	0,2783	0,2863	0,2734	0,2426		
203,6	0,2840	0,3046	0,2932	0,2638		
209,9	0,2953	0,3280	0,3195	0,3012		
214,9	0,2992	0,3251	0,3176	0,2953		
219,9	0,3089	0,3402	0,3333	0,3102		
225,6	0,3130	0,3474	0,3453	0,3191		
231,2	0,3190	0,3550	0,3499	0,3288		
240,6	0,3264	0,3659	0,3568	0,3346		
245,0	0,3271	0,3605	0,3517	0,3285		
250,6	0,3321	0,3660	0,3556	0,3324		
351,0	0,3704	0,3492	0,3346	0,2714		
357,0	0,3692	0,3486	0,3185	0,2655		
362,2	0,3782	0,3767	0,3496	0,2975		
367,9	0,3804	0,3665	0,3408	0,2905		
370,4	0,3831	0,3710	0,3431	0,2902		
374,9	0,3908	0,3825	0,3562	0,2990		

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))
392,0	0,3914	0,3796	0,3510	0,2956
396,6	0,3944	0,3841	0,3566	0,3000
401,6	0,4013	0,4001	0,3743	0,3208
409,8	0,4015	0,3854	0,3604	0,3081
415,8	0,4016	0,3836	0,3595	0,3097
422,3	0,4064	0,3863	0,3608	0,3080
430,8	0,4221	0,4059	0,3784	0,3188
530,0	0,4456	0,4272	0,3966	0,3396
537,0	0,4604	0,4512	0,4244	0,3730
545,9	0,4783	0,4702	0,4390	0,3826
552,3	0,4758	0,4822	0,4583	0,4102
555,8	0,4787	0,4712	0,4447	0,3918
565,2	0,4814	0,4755	0,4506	0,3960
539,1	0,4813	0,4717	0,4447	0,3918
545,6	0,4788	0,4764	0,4508	0,4024
553,3	0,4814	0,4715	0,4467	0,3975
561,1	0,4825	0,4747	0,4490	0,3969
568,4	0,4963	0,5025	0,4810	0,4331
573,8	0,5017	0,5045	0,4848	0,4333
585,3	0,5051	0,5079	0,4849	0,4346
668,8	0,5164	0,4774	0,4421	0,3694
676,4	0,5142	0,4727	0,4360	0,3647
683,3	0,5145	0,4760	0,4421	0,3764
690,2	0,5170	0,4776	0,4411	0,3745
703,2	0,5207	0,4876	0,4529	0,3892
708,5	0,5222	0,4880	0,4549	0,3870
713,9	0,5182	0,4785	0,4471	0,3749
718,0	0,5210	0,4890	0,4618	0,3930
723,4	0,5213	0,4784	0,4444	0,3818
729,6	0,5220	0,4817	0,4513	0,3843
733,8	0,5232	0,4864	0,4638	0,3962
739,1	0,5278	0,5116	0,4885	0,4377
743,3	0,5320	0,5021	0,4716	0,4099

H. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do corante C.I. ácido na presença de carvão activado

Tabela H.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de adsorção.

Q_L (cm ³ /min)	$C_{\text{corante,e}}$ (mg/L)	Q_G (cm ³ /min)	$C_{O_3,e}$ (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	10	50	7	15	14,7	20	0,707 -1,18	9,2	45,2	73,6	0,48	8,22

Tabela H.2 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e	θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
1,2	0,0152	10,9	0,1572	0,9	0,11
3,0	0,0068	60,2	0,2646	1,2	0,08
5,5	0,0055	78,5	0,2940	1,8	0,04
7,9	0,0062	191,0	0,5282	2,6	0,03
10,9	0,0088	224,5	0,4208	3,6	0,03
14,6	0,0087	250,0	0,4390	4,9	0,04
18,2	0,0075	264,7	0,4107	5,5	0,04
19,5	0,0108	293,0	0,4519	6,7	0,03
21,3	0,0101	317,9	0,4591	7,9	0,04
31,6	0,0110	328,5	0,4769	9,1	0,05
37,1	0,0137			10,3	0,06
40,1	0,0288			11,6	0,03
45,0	0,0147			13,4	0,02
47,4	0,0134			14,6	0,03
52,3	0,0135			16,3	0,09
56,3	0,0121			17,0	0,07
60,6	0,0141			18,2	0,04
62,7	0,0142			19,5	0,04
78,5	0,0172			21,0	0,05
80,9	0,0343			31,6	0,10
82,7	0,0313			33,5	0,12
178,8	0,0224			35,4	0,13
182,5	0,0238			37,4	0,15
187,4	0,0258			39,5	0,16
191,0	0,0763			41,4	0,12
195,3	0,0542			44,9	0,05
197,7	0,0407			46,4	0,06
202,0	0,0354			49,3	0,08
211,7	0,0453			50,2	0,09
217,0	0,0420			52,8	0,11
220,2	0,0334			54,4	0,13
224,5	0,0344			56,1	0,12
229,3	0,0298			58,2	0,14
232,4	0,0508			60,1	0,15

θ	$C/C_e \text{ Cor}$
234,2	0,0407
237,2	0,0427
250,0	0,0422
251,1	0,0441
252,7	0,0234
254,3	0,0219
256,3	0,0215
258,4	0,0303
259,6	0,0322
261,1	0,0247
262,4	0,0243
264,7	0,0221
266,2	0,0218
276,8	0,0293
279,6	0,0266
284,2	0,0393
288,9	0,0438
293,0	0,0367
297,7	0,0314
301,8	0,0275
304,4	0,0260
317,9	0,0414
318,4	0,0438
319,0	0,0372
321,2	0,0305
323,6	0,0454
326,7	0,0562
328,5	0,0487
330,6	0,0414
332,4	0,0537
342,8	0,0463
347,3	0,0438
353,4	0,0475
357,7	0,0462

θ	$C_{O3,s}/C_{O3,e}$
62,0	0,16
78,5	0,21
81,5	0,10
83,1	0,07
182,6	0,53
184,4	0,48
186,8	0,45
188,0	0,53
189,9	0,53
190,4	0,48
191,6	0,43
193,4	0,51
195,3	0,47
196,5	0,52
198,7	0,52
199,8	0,51
202,0	0,47
211,7	0,47
213,6	0,55
216,9	0,50
220,2	0,69
224,5	0,74
225,1	0,72
229,3	0,59
231,3	0,66
233,1	0,63
234,2	0,63
237,2	0,51
249,4	0,50
250,1	0,52
252,3	0,36
254,3	0,37
255,7	0,43
258,4	0,58
261,0	0,48
264,7	0,66
266,1	0,65
278,0	0,74
280,2	0,59
282,6	0,57
284,2	0,53
287,4	0,64
289,8	0,67
291,7	0,60
293,0	0,66
295,0	0,70
297,6	0,75
300,1	0,75
303,9	0,65
304,9	0,66
317,8	0,57
319,8	0,40

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
321,2	0,52
323,0	0,51
324,4	0,52
326,5	0,51
328,2	0,50
330,4	0,56
332,3	0,43
343,1	0,61
345,5	0,62
347,5	0,66
350,6	0,63
356,1	0,71

I. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do corante reactivo na presença de carvão activado

Tabela I.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.

Q_L (cm ³ /min)	C_{corante} (mg/L)	Q_G (cm ³ /min)	$C_{O_3, e}$ (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	50	10	50	7	15	14,7	20,0	0,707 -1,18	9,3	45,6	73,6	0,49	7,84

Tabela I.2 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
1,28	0,0904	3,8	0,4325	0,3	0,01
2,55	0,1945	11,5	0,5472	1,7	0,13
3,83	0,3049	19,1	0,5331	2,5	0,10
5,10	0,3112	30,6	0,5788	3,6	0,09
6,38	0,3228	42,1	0,5713	4,2	0,09
7,65	0,3235	57,4	0,5602	5,3	0,11
8,93	0,3029	70,1	0,5916	6,5	0,13
10,20	0,3059	70,3	0,5600	7,4	0,13
11,48	0,3205	80,3	0,5745	8,6	0,12
19,13	0,3311	87,3	0,5343	9,4	0,13
22,95	0,2981	107,1	0,5811	10,0	0,13
26,78	0,2566	122,4	0,5341	11,6	0,17
28,69	0,3299	140,3	0,5571	13,6	0,17
30,60	0,3321	141,5	0,6017	15,3	0,20
34,43	0,3211	149,2	0,5620	16,4	0,20
36,34	0,3130	160,7	0,5902	17,4	0,20
38,25	0,2969	172,1	0,5842	19,1	0,13
42,08	0,2411	183,6	0,5368	20,6	0,16
45,90	0,2401	191,3	0,5772	21,3	0,19
49,73	0,2216	206,6	0,5989	22,2	0,23
53,55	0,2328	207,8	0,5877	23,8	0,32
63,75	0,2610	218,0	0,6211	25,0	0,31
57,38	0,2453	229,5	0,5517	26,1	0,33
70,13	0,2511	241,0	0,5637	28,2	0,27
70,26	0,3035	252,5	0,5618	29,5	0,25
72,68	0,3245	253,7	0,6186	31,1	0,38
75,23	0,3059	263,9	0,5757	32,4	0,35
77,78	0,3196	279,2	0,6216	33,2	0,40
80,33	0,3161	294,5	0,6168	34,8	0,17
84,15	0,2572	309,8	0,6196	36,0	0,31
87,34	0,3266			37,3	0,26
99,46	0,3176			38,7	0,29
107,11	0,3277			40,0	0,31
110,93	0,2553			42,2	0,33

θ	$C/C_e \text{ Cor}$
114,76	0,2507
118,58	0,2649
122,41	0,2717
126,23	0,2712
130,06	0,2631
133,88	0,2754
137,71	0,2854
140,26	0,2817
141,53	0,3511
145,36	0,3401
149,18	0,3264
153,01	0,3044
156,83	0,2842
160,66	0,3140
163,21	0,2963
168,31	0,2993
172,13	0,2560
175,96	0,2688
179,78	0,2568
183,61	0,2575
187,44	0,2538
191,26	0,2919
195,09	0,2643
198,91	0,2575
202,74	0,3169
206,56	0,3117
207,84	0,3242
210,39	0,2736
218,04	0,2920
221,86	0,2438
225,69	0,2798
229,51	0,2632
233,34	0,3073
237,16	0,3501
240,99	0,3535
244,81	0,3365
248,64	0,3274
252,46	0,2954
253,74	0,3542
256,29	0,3393
260,11	0,3410
263,94	0,3609
267,76	0,3565
275,41	0,3411
279,24	0,3669
283,07	0,3608
286,89	0,3399
290,72	0,3122
294,54	0,2959
298,37	0,2883
302,19	0,2961
306,02	0,2802

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
45,0	0,27
48,1	0,58
50,9	0,59
53,3	0,51
54,8	0,58
56,4	0,60
58,3	0,61
60,3	0,59
62,1	0,50
65,8	0,66
67,5	0,63
69,7	0,58
71,0	0,64
74,6	0,36
77,7	0,40
80,5	0,50
83,0	0,48
85,6	0,61
88,6	0,50
92,0	0,56
95,4	0,37
98,5	0,50
101,5	0,61
104,6	0,59
107,7	0,58
110,5	0,53
113,0	0,54
115,9	0,62
118,1	0,52
120,6	0,52
123,1	0,41
126,2	0,35
128,8	0,41
131,3	0,52
134,1	0,38
136,6	0,52
139,1	0,48
142,2	0,39
144,7	0,45
147,3	0,51
149,5	0,43
152,3	0,53
154,8	0,52
157,1	0,53
159,6	0,54
162,4	0,56
165,5	0,51
168,0	0,52
170,6	0,63
173,1	0,60
175,9	0,60
179,5	0,59

θ	C/Ce Cor
309,84	0,2913

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
183,5	0,65
186,8	0,38
190,2	0,45
193,3	0,44
196,4	0,45
198,9	0,41
202,5	0,41
206,5	0,52
209,5	0,50
212,1	0,45
214,9	0,50
217,7	0,54
220,8	0,58
223,6	0,54
226,9	0,61
229,7	0,65
232,8	0,56
235,6	0,57
238,4	0,59
241,8	0,57
244,9	0,53
248,3	0,57
251,1	0,57
255,0	0,46
258,4	0,47
261,7	0,47
266,2	0,53
266,5	0,52
270,4	0,50
273,5	0,56
276,9	0,59
280,8	0,53
284,2	0,57
287,5	0,62
291,2	0,65
295,7	0,68
300,2	0,71
304,6	0,75
307,7	0,75

J. Resultados correspondentes aos ensaios de ozonização do efluente ER2 na presença de carvão activado

Tabela J.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	$C_{O_3,e}$ (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ϵ_{Leito}	τ_i (min)
5	10	50	8,4	15	14,7	20,0	0,707 -1,18	8,9	43,7	73,6	0,46	8,60

Tabela J.2 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização na presença de carvão activado.

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
1,2	0,0087	0,0000	0,0000	0,0000	5,9	0,0068
2,3	0,0115	0,0000	0,0000	0,0000	19,8	0,1137
3,5	0,0137	0,0000	0,0000	0,0000	39,6	0,1729
4,7	0,0251	0,0000	0,0000	0,0000	59,3	0,2434
5,8	0,0268	0,0000	0,0000	0,0000	68,4	0,2434
7,0	0,0395	0,0000	0,0000	0,0000	86,1	0,2298
8,7	0,0395	0,0000	0,0000	0,0000	104,5	0,3480
10,5	0,0355	0,0000	0,0000	0,0000	118,7	0,4368
12,2	0,0352	0,0000	0,0000	0,0000	130,7	0,2662
14,0	0,0430	0,0000	0,0000	0,0000	159,1	0,4186
16,3	0,0486	0,0000	0,0000	0,0000	170,0	0,4095
19,4	0,0553	0,0000	0,0000	0,0000	180,3	0,4231
22,1	0,0621	0,0000	0,0000	0,0000	188,4	0,5115
24,4	0,0655	0,0000	0,0000	0,0000	208,2	0,4782
26,8	0,0664	0,0000	0,0000	0,0000	217,6	0,5038
29,7	0,0575	0,0000	0,0000	0,0000	227,4	0,5307
32,2	0,0641	0,0000	0,0000	0,0000	241,4	0,4706
36,1	0,0698	0,0000	0,0000	0,0000	251,8	0,5925
39,6	0,0793	0,0000	0,0000	0,0000	269,8	0,5128
43,6	0,0739	0,0000	0,0000	0,0000	281,9	0,5668
47,1	0,1175	0,0008	0,0000	0,0000	303,6	0,6035
50,6	0,1151	0,0000	0,0000	0,0000		
55,0	0,1176	0,0000	0,0000	0,0000		
59,3	0,1277	0,0000	0,0000	0,0000		
59,4	0,0856	0,0000	0,0000	0,0000		
61,7	0,0943	0,0000	0,0000	0,0000		
64,6	0,1127	0,0000	0,0000	0,0000		
68,2	0,1273	0,0000	0,0000	0,0000		
72,2	0,1301	0,0000	0,0000	0,0000		
75,6	0,1377	0,0000	0,0000	0,0000		
86,1	0,1522	0,0000	0,0000	0,0000		
91,0	0,1478	0,0000	0,0000	0,0000		
95,4	0,1422	0,0000	0,0000	0,0000		

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))
100,7	0,1023	0,0954	0,0814	0,0833
104,5	0,1315	0,1096	0,0961	0,1001
107,8	0,1380	0,0997	0,0759	0,0744
112,5	0,1507	0,0647	0,0160	0,0000
118,9	0,1669	0,0781	0,0280	0,0057
119,0	0,1472	0,0566	0,0000	0,0000
122,5	0,1723	0,0709	0,0024	0,0000
126,9	0,1642	0,0456	0,0000	0,0000
130,7	0,1970	0,0780	0,0059	0,0000
139,8	0,2206	0,0944	0,0146	0,0000
142,5	0,2189	0,1236	0,0524	0,0150
146,9	0,2428	0,1509	0,0777	0,0339
153,3	0,2519	0,1463	0,0673	0,0228
159,1	0,2728	0,1417	0,0468	0,0000
163,3	0,2712	0,1424	0,0511	0,0000
168,7	0,2883	0,1532	0,0656	0,0187
173,3	0,2571	0,1189	0,0433	0,0108
176,3	0,2655	0,1030	0,0122	0,0000
180,4	0,2777	0,1080	0,0156	0,0000
180,5	0,3005	0,0939	0,0000	0,0000
183,8	0,2717	0,0145	0,0000	0,0000
188,3	0,2614	0,0000	0,0000	0,0000
193,1	0,2614	0,0000	0,0000	0,0000
201,9	0,2732	0,0000	0,0000	0,0000
207,5	0,2576	0,0000	0,0000	0,0000
212,3	0,2544	0,0000	0,0000	0,0000
217,6	0,2624	0,0049	0,0000	0,0000
221,7	0,2561	0,0000	0,0000	0,0000
227,3	0,2569	0,0000	0,0000	0,0000
231,6	0,2603	0,0000	0,0000	0,0000
235,9	0,2596	0,0204	0,0000	0,0000
241,4	0,2494	0,0000	0,0000	0,0000
241,6	0,2387	0,0207	0,0000	0,0000
245,1	0,2883	0,0368	0,0000	0,0000
248,7	0,3002	0,0799	0,0000	0,0000
251,7	0,2902	0,0211	0,0000	0,0000
255,7	0,2754	0,0128	0,0000	0,0000
261,6	0,2707	0,0000	0,0000	0,0000
269,8	0,2887	0,0290	0,0000	0,0000
275,6	0,2742	0,0032	0,0000	0,0000
286,7	0,2774	0,0000	0,0000	0,0000
290,8	0,2701	0,0293	0,0000	0,0000
295,0	0,2793	0,0106	0,0000	0,0000
300,8	0,2806	0,0071	0,0000	0,0000
303,6	0,2906	0,0000	0,0000	0,0000

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,7	0,03
2,5	0,06
3,1	0,06
4,3	0,09
5,4	0,10
6,2	0,14
7,9	0,13
9,0	0,17
10,5	0,17
12,1	0,24
14,0	0,13
16,3	0,14
20,9	0,15
22,1	0,13
24,4	0,18
26,8	0,21
28,7	0,41
31,3	0,43
34,2	0,47
35,7	0,46
37,1	0,45
40,5	0,41
41,9	0,42
44,3	0,49
47,9	0,14
49,4	0,16
52,1	0,13
54,8	0,18
57,0	0,27
59,4	0,34
61,2	0,29
63,6	0,23
67,2	0,26
69,0	0,17
71,3	0,13
72,5	0,13
75,3	0,13
86,2	0,19
89,6	0,33
92,9	0,32
97,5	0,40
101,2	0,53
104,6	0,50
107,4	0,47
109,6	0,51
111,0	0,52
114,6	0,49
117,1	0,48
119,1	0,43
122,7	0,45
126,8	0,52
129,4	0,48

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
131,1	0,56
139,9	0,45
142,5	0,43
152,4	0,63
157,7	0,37
162,4	0,29
168,7	0,40
175,1	0,57
180,7	0,42
189,3	0,51
193,1	0,56
201,9	0,45
208,7	0,53
211,6	0,54
218,1	0,55
224,7	0,57
231,6	0,51
239,0	0,60
244,3	0,35
251,6	0,43
257,3	0,50
269,8	0,50
275,6	0,58
286,7	0,67
297,7	0,62
303,3	0,52

K. Resultados correspondentes aos ensaios de selecção da configuração da coluna para o corante ácido

Tabela K.1 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização
($Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $C_{\text{corante, e}} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$;
 $C_{\text{O}_3, \text{e}} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	$C/C_e \text{ Cor}$	θ	TOC/TOC_e	θ	$C_{\text{O}_3, \text{s}}/C_{\text{O}_3, \text{e}}$
2,00	0,0324	5,2	0,7613	0,06	0,02
3,50	0,0361	9,8	0,7811	0,12	0,02
4,99	0,0349	14,4	0,7848	0,24	0,02
6,49	0,0324	19,5	0,7867	0,42	0,50
7,99	0,0318	26,5	0,7795	0,60	0,61
10,48	0,0334			0,78	0,65
15,98	0,0354			0,96	0,67
18,48	0,0348			1,20	0,68
21,97	0,0338			1,43	0,70
25,47	0,0343			1,67	0,70
31,20	0,0304			1,91	0,70
				2,15	0,70
				2,45	0,72
				2,81	0,72
				3,11	0,72
				3,47	0,75
				3,82	0,75
				4,36	0,77
				4,90	0,75
				5,20	0,77
				5,56	0,75
				5,98	0,74
				6,33	0,74
				6,75	0,76
				7,17	0,76
				7,53	0,76
				7,95	0,73
				8,31	0,72
				8,61	0,73
				8,84	0,72
				9,08	0,67
				9,44	0,76
				10,04	0,75
				10,46	0,72
				10,88	0,70
				11,17	0,69
				11,71	0,70
				12,19	0,71
				12,85	0,75
				13,33	0,75
				14,04	0,82
				14,22	0,81

Tabela K.2 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ε_{Leito}	τ_i (min)
5	10	7	14,4	14,1	10,0	0,707 -1,18	4,1	20,1	70,7	0,42	10,04

Tabela K.3 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e
1,5	0,7032	4,8	0,8354
7,6	0,7131	7,9	0,8393
12,1	0,7416	12,6	0,8363
14,0	0,7625		
16,1	0,7717		
17,9	0,7737		
22,4	0,7800		
25,5	0,7815		
30,2	0,7850		
33,8	0,7864		
40,1	0,7941		

Tabela K.4 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono ($Q_L = 5$ cm³/min; $\tau_i = 10,04$ min; $C_{corante, e} = 50$ mg/L; $Q_G = 10$ cm³/min; $C_{O_3, e} = 50$ g/m³; pH = 7; $h = 14,4$ cm).

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
4,5	0,1051	3,3	0,7974	0,11	0,0590
5,6	0,1119	8,3	0,7912	0,78	0,2457
6,8	0,1235	19,2	0,7630	1,23	0,4267
7,6	0,1273	28,5	0,7630	2,01	0,4590
8,8	0,1340	41,9	0,7559	3,02	0,5257
15,9	0,1178			4,02	0,5486
18,5	0,1126			5,03	0,5238
20,0	0,1195			6,04	0,5181
21,9	0,1124			7,04	0,5429
23,4	0,1342			8,05	0,5581
27,7	0,1144			9,06	0,5714
30,3	0,0908			10,06	0,5771
32,6	0,0941			11,07	0,6171
34,7	0,0796			12,07	0,6971
41,2	0,0756			13,08	0,6743
				14,09	0,6686
				15,09	0,6533
				16,10	0,6762
				17,11	0,6629
				18,11	0,6533

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
19,12	0,6419
20,01	0,6419
21,13	0,6495
22,14	0,6724
23,03	0,6686
24,15	0,6705
25,04	0,6743
26,05	0,7105
27,06	0,6610
28,06	0,6400
29,18	0,6876
30,19	0,7200
31,08	0,7219
32,09	0,7371
33,09	0,7029
34,10	0,7257
35,11	0,7238
36,11	0,7029
37,01	0,7181
38,01	0,7352
39,13	0,7276
40,03	0,7276
41,14	0,7295
41,70	0,7143

Tabela K.5 – Resultados experimentais do ensaio em série (ozonização: $Q_L = 4$ cm³/min; $\tau = 18,41$ min; $C_{\text{corante}, e} = 50$ mg/L; $Q_G = 8$ cm³/min; $C_{O_3, e} = 50$ g/m³; pH = 7; h = 15 cm; Adsorção: $Q_L = 5$ cm³/min; $\tau_i = 10,04$ min; $C_{\text{corante}, e} = 50$ mg/L; $Q_G = 10$ cm³/min; pH = 7; h = 14,4cm).

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e
1,0	0,0086	2,0	0,3700
2,0	0,0145	5,0	0,4074
4,2	0,0121	12,2	0,4057
5,1	0,0124	17,3	0,4107
6,6	0,0145		
8,1	0,0163		
12,2	0,0166		
17,3	0,0132		

Tabela K.6 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	C_{O_3} (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ϵ_{Leito}	τ_{O_3} (min)	τ_i (min)
4	8	50	7	29	27,8 5	10,0	0,707 -1,18	4,3	21,1	129,5	0,45	17,66	10,19

Tabela K.7 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC_e	θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,5	0,0039	3,1	0,3784	0,31	0,0158
1,0	0,0033	6,2	0,3888	0,62	0,0732
1,5	0,0027	7,7	0,3954	1,00	0,1325
2,1	0,0049	14,5	0,4025	1,68	0,1701
2,6	0,0043	19,1	0,3900	2,06	0,1662
3,1	0,0040	21,2	0,3977	2,62	0,1800
3,6	0,0029			3,05	0,1523
4,1	0,0057			3,55	0,1405
5,2	0,0028			3,99	0,1306
6,2	0,0013			4,42	0,1405
7,2	0,0000			4,92	0,1523
14,5	0,0015			5,42	0,1682
18,1	0,0000			5,98	0,1761
19,1	0,0000			6,42	0,1820
21,2	0,0000			6,85	0,1860
				7,29	0,1958
				7,72	0,1919
				8,22	0,1879
				8,72	0,1583
				9,10	0,1503
				9,66	0,1642
				10,03	0,2156
				10,40	0,2948
				10,84	0,3106
				11,28	0,2908
				11,71	0,3007
				12,15	0,3066
				12,46	0,3185
				12,71	0,3225

L.Resultados correspondentes aos ensaios de selecção da configuração da coluna para o corante reactivo

Tabela L.1 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização ($Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	$C/C_e \text{ Cor}$	θ	TOC/TOC_e	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,54	0,0620	2,17	0,7571	0,12	0,01
1,09	0,0654	3,80	0,7185	0,72	0,37
1,63	0,0610	5,43	0,7222	1,31	0,54
2,17	0,0592	7,61	0,7448	1,91	0,52
2,72	0,0661	10,86	0,7106	2,63	0,55
3,26	0,0461			3,47	0,60
3,80	0,0468			4,30	0,58
4,35	0,0573			5,02	0,57
4,89	0,0475			5,86	0,58
5,43	0,0402			6,57	0,57
5,98	0,0558			7,41	0,59
6,52	0,0431			8,25	0,58
7,06	0,0382			9,20	0,60
7,61	0,0512			9,92	0,62
10,86	0,0350			10,76	0,64
				11,59	0,64
				12,55	0,63
				13,27	0,58
				13,98	0,57
				14,82	0,59
				15,78	0,59
				16,73	0,58
				17,57	0,60
				18,17	0,60

Tabela L.2 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono.

Q_L (cm^3/min)	Q_G (cm^3/min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm^3)	V_{coluna} (cm^3)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_i (min)
5	10	7	15,1	14,82	10,0	0,707 -1,18	4,5	22,1	74,1	0,47	10,22

Tabela L.3 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e
1,96	0,8574	10,27	0,8646
2,94	0,9445	20,55	0,8560
4,40	0,9599	29,35	0,8503
5,87	0,9640	35,22	0,8591
8,81	0,9699		
10,27	0,9699		
18,59	0,9711		
20,55	0,9697		
23,48	0,9692		
26,42	0,9701		
29,35	0,9665		
32,29	0,9709		
35,22	0,9689		

Tabela L.4 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono ($Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau_i = 10,22 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15,1\text{cm}$).

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e	θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
1,96	0,4045	8,81	0,8240	0,22	0,01
2,94	0,4536	17,61	0,8691	1,08	0,22
4,40	0,4111	26,42	0,8678	2,15	0,33
5,87	0,3829	32,29	0,8672	3,23	0,41
8,81	0,4027			4,09	0,46
11,74	0,4296			5,17	0,46
14,68	0,4169			6,24	0,44
17,61	0,3947			7,10	0,57
23,48	0,3893			8,18	0,54
26,42	0,3531			9,47	0,49
29,35	0,3460			10,55	0,54
32,29	0,3521			11,62	0,53
				12,49	0,55
				13,35	0,53
				14,42	0,60
				15,28	0,57
				16,36	0,60
				17,44	0,61
				18,73	0,62
				19,80	0,66
				21,10	0,70
				22,17	0,72
				23,46	0,73
				24,54	0,72
				25,62	0,70
				26,91	0,70
				27,98	0,66
				29,06	0,68
				30,14	0,74
				31,21	0,74

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
32,07	0,78
32,72	0,78

Tabela L.5 – Resultados experimentais do ensaio em série (ozonização: $Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$; Adsorção: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau_i = 10,22 \text{ min}$; $C_{\text{corante}, e} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\text{pH} = 7$; $h = 15,1 \text{ cm}$).

θ	$C/C_e \text{ Cor}$	θ	TOC/TOC_e
0,98	0,0061	8,81	0,2225
1,96	0,0046	17,61	0,2484
2,94	0,0078	23,48	0,2211
4,40	0,0083	29,35	0,2240
5,87	0,0086		
7,34	0,0101		
8,81	0,0076		
11,74	0,0088		
17,61	0,0079		
20,55	0,0073		
23,48	0,0091		
26,42	0,0085		
29,35	0,0096		

Tabela L.6 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.

Q_L (cm^3/min)	Q_G (cm^3/min)	$C_{O_3,e}$ (g/m^3)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm^3)	V_{coluna} (cm^3)	$\varepsilon_{\text{Leito}}$	τ_{O_3} (min)	τ_i (min)
4	8	50	7	29	28,29	10,0	0,707 -1,18	4,4	21,6	132,6	0,46	17,66	10,63

Tabela L.7 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.

θ	C/C_e Cor	θ	TOC/TOC _e	θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,94	0,0375	8,47	0,3010	0,12	0,01
1,88	0,0172	15,05	0,3393	0,60	0,29
2,82	0,0057	17,87	0,3183	0,96	0,49
3,76	0,0003	22,57	0,3342	1,31	0,54
4,70	0,0086	28,22	0,3221	1,91	0,52
5,64	0,0126			2,51	0,54
8,47	0,0081			3,23	0,59
10,35	0,0146			3,82	0,59
15,99	0,0095			4,42	0,57
17,87	0,0157			5,14	0,57
19,75	0,0145			5,74	0,58
22,57	0,0122			6,45	0,57
25,40	0,0112			7,05	0,58
28,22	0,0122			7,65	0,59
				8,37	0,58
				8,96	0,60
				9,56	0,62
				10,16	0,61
				10,76	0,64
				11,47	0,64
				12,07	0,64
				12,67	0,62
				13,27	0,58
				13,98	0,57
				14,82	0,59
				15,42	0,59
				16,01	0,59
				16,73	0,58
				16,85	0,59
				16,97	0,60
				17,09	0,60
				17,21	0,60
				17,33	0,59
				17,45	0,59
				17,57	0,60
				17,69	0,60
				17,81	0,60
				17,93	0,60
				18,05	0,60
				18,88	0,60
				19,60	0,62
				20,20	0,61
				20,92	0,63
				21,63	0,61
				22,11	0,53

M.Resultados correspondentes aos ensaios de selecção da configuração da coluna para o efluente ER1

Tabela M.1 – Resultados experimentais do ensaio de ozonização ($Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7,7$; $h = 15 \text{ cm}$).

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
1,6	0,5373	0,3249	0,2106	0,1553	4,7	0,9298
3,2	0,5850	0,3410	0,2172	0,1603	7,3	0,9678
4,7	0,6050	0,3445	0,2179	0,1620	12,0	0,9609
5,3	0,6150	0,3347	0,2072	0,1471	16,1	0,9620
6,8	0,6214	0,3455	0,2205	0,1664		
7,3	0,6252	0,3380	0,2097	0,1511		
8,9	0,6254	0,3309	0,2030	0,1447		
10,4	0,6270	0,3341	0,2081	0,1499		
12,0	0,6159	0,3402	0,2118	0,1498		
14,5	0,6089	0,3233	0,1991	0,1402		
16,1	0,6164	0,3350	0,2108	0,1521		

θ	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
0,06	0,00
0,54	0,45
1,02	0,63
1,49	0,65
2,03	0,67
2,45	0,67
3,05	0,67
3,88	0,66
4,54	0,67
5,26	0,69
6,04	0,69
6,75	0,70
7,41	0,68
8,07	0,67
8,84	0,65
9,50	0,64
10,22	0,59
10,88	0,55
11,53	0,52
12,19	0,60
12,79	0,62
13,33	0,62
13,86	0,62
14,40	0,63
15,00	0,63
15,66	0,63
16,07	0,63

Tabela M.2 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ε_{Leito}	τ_i (min)
5	10	7,7	14,4	14,14	10,0	0,707 -1,18	4,3	21,1	70,7	0,45	10,16

Tabela M.3 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
0,0	0,5205	0,5051	0,4401	0,3812	3	0,7762
1,0	0,5358	0,5205	0,4547	0,3967	4,9	0,8508
2,0	0,5442	0,5314	0,4657	0,4092	6,9	0,8470
3,0	0,5475	0,5329	0,4642	0,4054		
3,9	0,5515	0,5382	0,4691	0,4123		
4,9	0,5576	0,5471	0,4765	0,4189		
6,9	0,5614	0,5697	0,4911	0,4233		

Tabela M.4 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte inferior da coluna e ozono ($Q_L = 5$ cm³/min; $\tau_i = 10,16$ min; $Q_G = 10$ cm³/min; $C_{O_3, e} = 50$ g/m³; pH = 7,7; $h = 14,4$ cm).

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
0,0	0,4187	0,3168	0,2199	0,1760	2,0	0,5910
0,5	0,4007	0,2730	0,1829	0,1454	5,9	0,6070
1,0	0,3929	0,2580	0,1730	0,1361	11,6	0,6020
1,5	0,3904	0,2485	0,1642	0,1261	20,0	0,6160
2,0	0,3881	0,2461	0,1621	0,1244	21,8	0,6240
3,0	0,3853	0,2401	0,1583	0,1221		
4,4	0,3800	0,2249	0,1475	0,1147		
5,9	0,3799	0,2150	0,1379	0,1063		
9,1	0,3853	0,2234	0,1470	0,1138		
11,6	0,3927	0,2370	0,1550	0,1206		
14,5	0,3920	0,2280	0,1461	0,1084		
20,4	0,3990	0,2366	0,1522	0,1174		
21,8	0,3993	0,2365	0,1521	0,1148		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,54	0,04
1,19	0,35
2,06	0,58
3,03	0,62
4,01	0,67
5,09	0,70
6,06	0,70
7,04	0,70
8,01	0,71
9,09	0,72
10,07	0,73
11,04	0,72
12,02	0,75
13,21	0,74
14,18	0,75
15,16	0,75
16,13	0,77
17,10	0,78
18,08	0,79
19,05	0,78
20,03	0,77
21,11	0,74
22,19	0,72
23,38	0,77

Tabela M.5 – Resultados experimentais do ensaio em série (ozonização: $Q_L = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 18,41 \text{ min}$; $Q_G = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$; $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$; $\text{pH} = 7$; $h = 14,4 \text{ cm}$; Adsorção: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau_i = 10,16 \text{ min}$).

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC_e
0,5	0,3714	0,2165	0,1123	0,0446	3,4	0,7020
1,0	0,3809	0,2224	0,1156	0,0467	11,3	0,7204
1,5	0,3859	0,2264	0,1189	0,0505	14,7	0,7043
2,0	0,3906	0,2328	0,1227	0,0520	18,2	0,7238
2,5	0,3937	0,2453	0,1432	0,0770		
3,4	0,3951	0,2346	0,1262	0,0550		
4,4	0,3978	0,2357	0,1244	0,0522		
5,4	0,4001	0,2400	0,1295	0,0582		
6,4	0,4020	0,2392	0,1260	0,0525		
7,9	0,4030	0,2398	0,1278	0,0543		
9,3	0,4037	0,2369	0,1253	0,0520		
11,3	0,4066	0,2417	0,1289	0,0572		
12,8	0,4067	0,2422	0,1312	0,0613		
14,8	0,4064	0,2404	0,1255	0,0517		
16,2	0,4082	0,2405	0,1262	0,0522		
18,2	0,4097	0,2443	0,1340	0,0575		

Tabela M.6 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio de adsorção e no ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	C_{O_3} (g/m ³)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ε_{Leito}	τ_{O_3} (min)	τ_i (min)
4	8	50	7	29	28,29	10,0	0,707 -1,18	4,2	20,6	129,0	0,46	17,66	10,22

Tabela M.7 – Resultados experimentais do ensaio com carvão na parte superior da coluna e ozono.

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
5,9	0,2757	0,1349	0,0784	0,0418	9,00	0,8014
7,8	0,2876	0,1320	0,0721	0,0356	10,80	0,7368
9,3	0,2926	0,1278	0,0647	0,0284	14,70	0,6663
10,8	0,3204	0,1503	0,0870	0,0499	17,60	0,7045
12,7	0,3142	0,1398	0,0742	0,0315	20,00	0,7033
14,7	0,3091	0,1405	0,0786	0,0407	21,00	0,7225
16,1	0,2978	0,1222	0,0601	0,0218		
17,6	0,2965	0,1188	0,0611	0,0277		
19,6	0,2976	0,1264	0,0720	0,0377		
20,0	0,2963	0,1282	0,0719	0,0420		
21,0	0,2885	0,1133	0,0594	0,0318		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,12	0,03
1,01	0,07
1,83	0,13
2,25	0,15
2,90	0,17
3,37	0,17
3,91	0,18
4,38	0,18
4,85	0,16
5,44	0,14
6,10	0,11
6,75	0,09
7,28	0,07
7,93	0,16
8,58	0,15
9,17	0,13
9,88	0,15
10,59	0,19
11,24	0,20
12,37	0,19
12,96	0,20
13,55	0,23
14,03	0,25
14,56	0,26

N.Resultados correspondentes aos ensaios dos ciclos de adsorção do corante ácido

Tabela N.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ε_{Leito}	τ_i (min)
5	10	7	14,4	14,14	10,0	0,707 -1,18	4,1	20,1	70,7	0,42	10,04

Tabela N.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e Cor
Corante	
0,5	0,0000
1,0	0,0000
2,0	0,0052
3,0	0,0159
4,1	0,0315
5,6	0,0514
11,0	0,1337
12,2	0,1539
19,3	0,2364
20,1	0,2483
21,9	0,2561
24,4	0,2675
27,4	0,3080
31,5	0,3368
34,0	0,3383
37,1	0,3664
39,8	0,3783
42,7	0,3951
45,7	0,4113
48,8	0,4285
135,7	0,6146
137,2	0,6167
138,7	0,6161
140,3	0,6167
141,8	0,6181
145,3	0,6194
146,6	0,6204
Água	
147,4	0,5394
147,7	0,4190
148,0	0,3068
148,5	0,1923
148,9	0,1189
149,4	0,0698
149,8	0,0473
150,3	0,0312

θ	C/C _e Cor
151,0	0,0170
151,7	0,0093
152,5	0,0042
153,0	0,0017
153,7	0,0000
155,0	0,0000
156,3	0,0000
158,6	0,0000
166,2	0,0000
167,2	0,0000
Corante	
167,5	0,0000
167,7	0,0381
168,0	0,1232
168,3	0,1903
168,7	0,2668
169,1	0,3244
169,6	0,3808
170,1	0,4259
170,7	0,4558
171,5	0,4933
172,3	0,5146
174,0	0,5449
175,3	0,5576
177,1	0,5707
178,9	0,5794
180,3	0,5819
182,1	0,5907
185,5	0,5966
192,1	0,5997
194,1	0,6218
195,9	0,6222
198,4	0,6240
283,6	0,6859
286,4	0,6884
288,7	0,6899
291,0	0,6864
Água	
291,2	0,6853
291,5	0,6218
291,9	0,4470
292,3	0,3102
292,7	0,2165
293,2	0,1405
293,7	0,0946
294,2	0,0652
294,8	0,0468
295,5	0,0307
296,2	0,0199
296,9	0,0126
297,7	0,0079
298,5	0,0046

θ	C/C _e Cor
305,8	0,0000
307,4	0,0000
308,9	0,0000
Corante	
309,2	0,0012
309,6	0,1140
310,0	0,2371
310,4	0,3294
310,8	0,4003
311,2	0,4587
311,7	0,5172
312,4	0,5660
313,3	0,5817
314,2	0,6223
315,3	0,6327
316,3	0,6514
317,5	0,6542
319,0	0,6591
321,4	0,6673
322,7	0,6690
324,1	0,6732
325,2	0,6738
326,9	0,6772
328,4	0,6801
330,5	0,6806
332,8	0,6810
335,2	0,6852
337,5	0,6893
339,5	0,6908
343,1	0,7160
432,0	0,7477
434,1	0,7472
437,8	0,7551
439,6	0,7527

O.Resultados correspondentes aos ensaios dos ciclos de adsorção do efluente ER1

Tabela O.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ε_{Leito}	τ_i (min)
5	10	7	14,4	14,14	10,0	0,707 -1,18	4,3	21,1	70,7	0,45	10,16

Tabela O.2 – Resultados experimentais do ensaio de adsorção.

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))
Efluente				
1,0	0,0426	0,0787	0,0778	0,0782
2,0	0,0989	0,1540	0,1450	0,1439
3,0	0,1355	0,1960	0,1854	0,1761
4,4	0,1794	0,2431	0,2285	0,2112
5,9	0,1993	0,2703	0,2532	0,2443
7,9	0,2286	0,2997	0,2796	0,2549
9,8	0,2728	0,3492	0,3272	0,2972
11,8	0,2688	0,3469	0,3226	0,2897
13,8	0,2795	0,3560	0,3277	0,2904
15,7	0,2911	0,3702	0,3403	0,3029
19,2	0,3126	0,3981	0,3685	0,3251
23,1	0,3287	0,4143	0,3828	0,3362
26,0	0,3410	0,4301	0,3991	0,3498
28,5	0,3522	0,4437	0,4139	0,3635
39,6	0,3900	0,4893	0,4567	0,3954
42,6	0,4043	0,5023	0,4665	0,4079
115,4	0,5409	0,6799	0,6451	0,5888
117,4	0,5345	0,6485	0,6070	0,5445
119,2	0,5360	0,6397	0,5956	0,5334
121,7	0,5379	0,6452	0,6016	0,5356
125,4	0,5393	0,6409	0,5971	0,5327
Água				
127,9	0,4970	0,6017	0,5613	0,5039
128,4	0,3490	0,4570	0,4349	0,4095
128,9	0,2337	0,3378	0,3302	0,3251
129,4	0,1497	0,2298	0,2261	0,2298
129,9	0,0994	0,1587	0,1591	0,1633
130,4	0,0675	0,1086	0,1095	0,1128
130,9	0,0470	0,0771	0,0772	0,0795
131,9	0,0293	0,0486	0,0509	0,0498
139,3	0,0103	0,0140	0,0156	0,0160
Efluente				
140,2	0,1740	0,2036	0,1903	0,1728
140,7	0,3321	0,3840	0,3548	0,3227
141,2	0,3321	0,3840	0,3548	0,3227

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))
141,7	0,4643	0,5363	0,4960	0,4511
142,2	0,4897	0,5645	0,5236	0,4784
142,7	0,5050	0,5872	0,5458	0,5002
143,7	0,5197	0,6004	0,5557	0,5087
144,2	0,5216	0,6059	0,5593	0,5097
144,7	0,5241	0,6091	0,5638	0,5141
145,7	0,5279	0,6138	0,5683	0,5206
146,6	0,5300	0,6182	0,5723	0,5238
147,6	0,5331	0,6304	0,5922	0,5476
148,6	0,5340	0,6247	0,5782	0,5296
150,1	0,5355	0,6286	0,5828	0,5371
152,0	0,5386	0,6297	0,5834	0,5337
153,5	0,5398	0,6307	0,5840	0,5342
157,0	0,5452	0,6347	0,5873	0,5313
158,9	0,5448	0,6376	0,5895	0,5357

P. Resultados correspondentes aos ensaios de regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do corante ácido

Tabela P.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ε_{Leito}	τ_i (min)
5	10	7	14,4	14,82	10,0	0,707 -1,18	4,1	20,1	70,7	0,42	10,04

Tabela P.2 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (1 - Adsorção do corante ácido: $Q_L = 5\text{cm}^3/\text{min}$, $C_{\text{corante}, e} = 50\text{mg/L}$, Azoto: $Q_G = 10\text{cm}^3/\text{min}$).

θ	$C/C_e \text{ Cor}$
309,2	0,0012
309,6	0,1140
310,0	0,2371
310,4	0,3294
310,8	0,4003
311,2	0,4587
311,7	0,5172
312,4	0,5660
313,3	0,5817
314,2	0,6223
315,3	0,6327
316,3	0,6514
317,5	0,6542
319,0	0,6591
321,4	0,6673
322,7	0,6690
324,1	0,6732
325,2	0,6738
326,9	0,6772
328,4	0,6801
330,5	0,6806
332,8	0,6810
335,2	0,6852
337,5	0,6893
339,5	0,6908
343,1	0,7160
432,0	0,7477
434,1	0,7472
437,8	0,7551
439,6	0,7527

Tabela P.3 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$).

θ	$C/C_e \text{ Cor}$
473,3	0,0000
473,6	0,0479
474,0	0,1372
474,5	0,2359
475,0	0,3345
475,4	0,4115
476,0	0,4806
476,7	0,5370
477,5	0,5815
478,5	0,6177
479,5	0,6426
480,8	0,6653
482,4	0,6835
484,0	0,6999
486,9	0,7161
489,7	0,7353
492,3	0,7466
576,6	0,8032
578,1	0,8183
580,7	0,8097
584,1	0,8133

$t \text{ (min)}$	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
3,3	0,01
5,5	0,01
7,7	0,04
9,9	0,12
12,1	0,19
14,3	0,30
16,5	0,37
18,7	0,40
20,9	0,42
23,1	0,44
25,3	0,47
27,5	0,50
29,7	0,52
31,9	0,54
34,1	0,54
36,3	0,54
38,5	0,54
40,7	0,55
42,9	0,55
45,1	0,55
47,3	0,54
49,5	0,54
51,7	0,55

t (min)	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
53,9	0,60
56,1	0,63
58,3	0,64
60,5	0,65
62,7	0,66
64,9	0,67
67,1	0,68
69,3	0,68
71,5	0,68
73,7	0,68
75,9	0,68
78,1	0,69
80,3	0,70
82,5	0,70
84,7	0,71
85,8	0,71
88,0	0,71
90,2	0,72
92,4	0,72
94,6	0,72
96,8	0,72
99,0	0,72
101,2	0,73
103,4	0,73
105,6	0,74
107,8	0,73
110,0	0,73
112,2	0,73
114,4	0,72
116,6	0,72
118,8	0,72
121,0	0,72
123,2	0,71
125,4	0,70
129,8	0,71
132,0	0,79
134,2	0,78
136,4	0,77
138,6	0,77
140,8	0,78
143,0	0,75
145,2	0,74
147,4	0,73
149,6	0,72
151,8	0,72
154,0	0,72
156,2	0,71
158,4	0,74
160,6	0,76
162,8	0,76
165,0	0,76
167,2	0,76

t (min)	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
169,4	0,76
171,6	0,74
173,8	0,72
176,0	0,72
178,2	0,73
180,4	0,73
182,6	0,73
184,8	0,74
188,1	0,76
190,3	0,76
192,5	0,77
194,7	0,78
196,9	0,79
199,1	0,79
201,3	0,80
203,5	0,80
205,7	0,81
207,9	0,81
210,1	0,82
212,3	0,82
214,5	0,83
216,7	0,83
218,9	0,84
221,1	0,84
223,3	0,84
225,5	0,84
227,7	0,84
229,9	0,84
232,1	0,85
234,3	0,85
236,5	0,85
238,7	0,85
240,9	0,84
243,1	0,84
245,3	0,83
247,5	0,83
249,7	0,83
251,9	0,82
254,1	0,81
256,3	0,80
258,5	0,81
260,7	0,82
262,9	0,83
265,1	0,86
267,3	0,87
269,5	0,85
271,7	0,83
273,9	0,81
276,1	0,79
278,3	0,78
280,5	0,77
282,7	0,78

t (min)	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
284,9	0,79
287,1	0,80
289,3	0,82
291,5	0,83
293,7	0,83
295,9	0,83
298,1	0,84

Tabela P.4 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 3 - Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$).

θ	$C/C_e \text{ Cor}$
615,9	0,1100
616,3	0,2352
616,7	0,3680
617,2	0,4578
617,6	0,5182
618,0	0,5756
618,6	0,6093
619,1	0,6440
619,7	0,6725
620,3	0,6936
621,0	0,7107
621,8	0,7255
626,6	0,7580
630,9	0,7717
633,7	0,7814
635,2	0,7834

t (min)	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
2,2	0,03
4,4	0,13
6,6	0,28
8,8	0,45
11,0	0,47
13,2	0,39
15,4	0,31
17,6	0,26
18,7	0,25
20,9	0,23
22,0	0,23
24,2	0,22
26,4	0,21
28,6	0,21
30,8	0,22
33,0	0,23

t (min)	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
35,2	0,23
37,4	0,24
39,6	0,25
41,8	0,26
44,0	0,26
46,2	0,27
48,4	0,29
50,6	0,30
52,8	0,31
55,0	0,33
57,2	0,34
59,4	0,36
61,6	0,40
63,8	0,46
66,0	0,46
68,2	0,42
70,4	0,40
72,6	0,38
74,8	0,39
77,0	0,40
79,2	0,40
81,4	0,41
83,6	0,43
85,8	0,43
88,0	0,44
90,2	0,45
92,4	0,46
94,6	0,47
96,8	0,47
99,0	0,49
101,2	0,50
103,4	0,53
105,6	0,57
107,8	0,58
110,0	0,55
112,2	0,59
114,4	0,59
116,6	0,55
118,8	0,53
121,0	0,52
123,2	0,52
125,4	0,51
127,6	0,51
129,8	0,51
132,0	0,52
134,2	0,53
136,4	0,57
138,6	0,60
140,8	0,63
143,0	0,66
145,2	0,68
147,4	0,69

t (min)	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
149,6	0,69
151,8	0,71
154,0	0,72
156,2	0,73
158,4	0,74
160,6	0,74
162,8	0,74
165,0	0,73
167,2	0,71
169,4	0,70
171,6	0,69
173,8	0,69
176,0	0,69
178,2	0,69
180,4	0,70
182,6	0,70
184,8	0,70
187,0	0,70
188,1	0,70
190,3	0,70
192,5	0,71
194,7	0,71
196,9	0,71
199,1	0,71
200,2	0,71
202,4	0,72
204,6	0,72
206,8	0,72
209,0	0,72
211,2	0,72
213,4	0,72
215,6	0,72
217,8	0,72
220,0	0,73
222,2	0,73
224,4	0,73
226,6	0,74
228,8	0,74
231,0	0,74
233,2	0,75
235,4	0,75
237,6	0,75
239,8	0,75
242,0	0,75
244,2	0,75
246,4	0,76
248,6	0,76
250,8	0,76
253,0	0,77
255,2	0,77
257,4	0,77
259,6	0,78

t (min)	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
261,8	0,78
264,0	0,78
266,2	0,78
268,4	0,78
270,6	0,79
272,8	0,79
275,0	0,79
277,2	0,79
279,4	0,79
281,6	0,79
283,8	0,79
286,0	0,79
288,2	0,80

Tabela P.5 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 4 – Azoto: $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$; 5 – Ozono: $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$).

θ	$C/C_e \text{Cor}$
699,5	0,0086
699,9	0,0058
700,3	0,0661
700,8	0,1974
701,3	0,2934
701,8	0,3731
702,3	0,4351
702,8	0,4833
703,3	0,5228
703,9	0,5561
704,4	0,5738
704,9	0,5935
705,9	0,6190
706,9	0,6393
707,9	0,6569
709,0	0,6682
710,5	0,6848
712,0	0,6951
713,5	0,7032
719,6	0,7131
724,1	0,7416
726,0	0,7625
728,0	0,7717
729,9	0,7737
734,3	0,7800
737,5	0,7815
742,2	0,7850
745,8	0,7864
752,1	0,7941
699,5	0,0086

θ	$C/C_e \text{Cor}$
699,9	0,0058
700,3	0,0661
700,8	0,1974

$t \text{ (min)}$	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
1,1	0,40
3,3	0,41
5,5	0,41
7,7	0,41
9,9	0,41
11,0	0,41
13,2	0,41
15,4	0,41
17,6	0,41
19,8	0,41
22,0	0,41
24,2	0,41
26,4	0,42
28,6	0,41
30,8	0,42
33,0	0,42
35,2	0,42
37,4	0,42
39,6	0,42
41,8	0,42
44,0	0,43
46,2	0,43
48,4	0,42
50,6	0,43
52,8	0,43
55,0	0,44
57,2	0,44
59,4	0,43
61,6	0,44
63,8	0,44
66,0	0,45
68,2	0,45
70,4	0,45
72,6	0,45
74,8	0,45
77,0	0,45
79,2	0,45
81,4	0,45
83,6	0,46
85,8	0,46
88,0	0,46
92,4	0,46
94,6	0,47
96,8	0,46
99,0	0,47
101,2	0,47

t (min)	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
103,4	0,48
105,6	0,48
107,8	0,48
110,0	0,49
112,2	0,49
114,4	0,49
116,6	0,49
118,8	0,49
121,0	0,49
123,2	0,50
125,4	0,49
127,6	0,49
129,8	0,50
132,0	0,50
135,3	0,51
137,5	0,51
139,7	0,52
141,9	0,52
144,1	0,52
146,3	0,51
148,5	0,53
150,7	0,52
152,9	0,51
155,1	0,53
157,3	0,53
159,5	0,53
161,7	0,53
163,9	0,54
166,1	0,53
168,3	0,54
170,5	0,52
172,7	0,54
174,9	0,56
177,1	0,54
179,3	0,56
181,5	0,55
183,7	0,55
185,9	0,56
188,1	0,56
190,3	0,56
193,6	0,57
195,8	0,57
198,0	0,56
200,2	0,56
202,4	0,57
204,6	0,57
206,8	0,56
209,0	0,56
211,2	0,57
214,5	0,57
216,7	0,57
218,9	0,58

t (min)	$C_{O_3,s} / C_{O_3,e}$
221,1	0,57
223,3	0,57
225,5	0,57
227,7	0,57
229,9	0,57
232,1	0,59
234,3	0,59
236,5	0,58
238,7	0,57
240,9	0,58
243,1	0,58
245,3	0,57
247,5	0,57
249,7	0,57
251,9	0,57
254,1	0,58
256,3	0,58
258,5	0,61
261,8	0,61
264,0	0,61
266,2	0,60
268,4	0,60
270,6	0,60
272,8	0,61
275,0	0,61
277,2	0,62
279,4	0,63
281,6	0,62
283,8	0,62
286,0	0,63
288,2	0,63
290,4	0,62
292,6	0,64
294,8	0,64

Q.Resultados correspondentes aos ensaios de regeneração do carvão activado utilizado na adsorção do efluente ER1

Tabela Q.1 – Condições operatórias e características do leito utilizado.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	pH	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ε_{Leito}	τ_i (min)
5	10	7	14,4	14,14	10,0	0,707 -1,18	4,3	21,1	70,7	0,44	10,16

Tabela Q.2 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (1 - Adsorção do efluente ER1: $Q_L = 5$ cm³/min, Azoto: $Q_G = 10$ cm³/min).

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
140,2	0,1740	0,2036	0,1903	0,1728	158,9	0,7860
140,7	0,3321	0,3840	0,3548	0,3227		
141,2	0,3321	0,3840	0,3548	0,3227		
141,7	0,4643	0,5363	0,4960	0,4511		
142,2	0,4897	0,5645	0,5236	0,4784		
142,7	0,5050	0,5872	0,5458	0,5002		
143,7	0,5197	0,6004	0,5557	0,5087		
144,2	0,5216	0,6059	0,5593	0,5097		
144,7	0,5241	0,6091	0,5638	0,5141		
145,7	0,5279	0,6138	0,5683	0,5206		
146,6	0,5300	0,6182	0,5723	0,5238		
147,6	0,5331	0,6304	0,5922	0,5476		
148,6	0,5340	0,6247	0,5782	0,5296		
150,1	0,5355	0,6286	0,5828	0,5371		
152,0	0,5386	0,6297	0,5834	0,5337		
153,5	0,5398	0,6307	0,5840	0,5342		
157,0	0,5452	0,6347	0,5873	0,5313		
158,9	0,5448	0,6376	0,5895	0,5357		

Tabela Q.3 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3} = 50 \text{ g/m}^3$).

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
197,2	0,2943	0,3357	0,3042	0,2932	212,7	0,6070
197,7	0,3342	0,3679	0,3305	0,3162	220,6	0,6190
198,2	0,3733	0,4018	0,3553	0,3381		
198,7	0,4009	0,4226	0,3727	0,3512		
199,2	0,4172	0,4371	0,3858	0,3644		
199,8	0,4318	0,4590	0,4092	0,3923		
200,3	0,4401	0,4599	0,4031	0,3808		
201,3	0,4528	0,4736	0,4179	0,3947		
202,3	0,4683	0,4966	0,4423	0,4243		
204,0	0,4807	0,5029	0,4457	0,4239		
205,7	0,4872	0,5164	0,4583	0,4419		
207,6	0,4966	0,5166	0,4556	0,4357		
210,2	0,5014	0,5211	0,4594	0,4395		
212,7	0,5069	0,5271	0,4632	0,4420		
218,7	0,5176	0,5369	0,4709	0,4466		
220,6	0,5216	0,5397	0,4751	0,4573		
221,4	0,4897	0,4825	0,3962	0,3598		

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
0,22	0,02
0,76	0,50
1,41	0,61
2,06	0,64
2,81	0,65
3,68	0,67
4,65	0,69
5,63	0,66
6,50	0,67
7,58	0,74
8,55	0,71
9,42	0,71
10,18	0,73
11,04	0,76
12,02	0,78
12,99	0,80
14,07	0,80
15,05	0,76
16,02	0,73
17,10	0,78
18,08	0,77
19,16	0,76
20,24	0,79
21,33	0,78
22,30	0,79
23,17	0,78

θ	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
23,92	0,77
24,90	0,82
26,09	0,81
27,06	0,81
28,04	0,85
29,23	0,85
29,66	0,86

Tabela Q.4 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (1 - Adsorção do efluente: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Azoto: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$).

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
368,6	0,2177	0,2185	0,1919	0,1769	373,5	0,8508
369,5	0,4285	0,4153	0,3600	0,3075	376,4	0,8470
370,5	0,4976	0,4816	0,4174	0,3649		
371,5	0,5205	0,5051	0,4401	0,3812		
372,5	0,5358	0,5205	0,4547	0,3967		
373,5	0,5442	0,5314	0,4657	0,4092		
374,5	0,5475	0,5329	0,4642	0,4054		
375,4	0,5515	0,5382	0,4691	0,4123		
376,4	0,5576	0,5471	0,4765	0,4189		
378,4	0,5614	0,5697	0,4911	0,4233		

Tabela E.Q.5 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 3 - Ozono: $Q_G = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$).

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
415,8	0,4580	0,4046	0,3654	0,3254	419,7	0,9027
416,8	0,5388	0,4666	0,4110	0,3541	422,7	0,9014
417,8	0,5593	0,4978	0,4425	0,3823	424,2	0,8976
418,7	0,5651	0,5162	0,4572	0,3942		
419,7	0,5698	0,5243	0,4624	0,4000		
420,7	0,5721	0,5338	0,4708	0,4066		
421,7	0,5747	0,5391	0,4750	0,4079		
422,7	0,5755	0,5427	0,4811	0,4147		
424,6	0,5793	0,5490	0,4988	0,4238		

t (min)	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
1,1	0,02
4,4	0,03
7,7	0,04
11,0	0,05
14,3	0,05
17,6	0,05
20,9	0,06
26,4	0,07
29,7	0,08
33,0	0,08
36,3	0,09
39,6	0,09
42,9	0,09
46,2	0,10
49,5	0,10
52,8	0,10
56,1	0,11
59,4	0,11
62,7	0,11
66,0	0,11
69,3	0,11
72,6	0,11
75,9	0,11
79,2	0,12
82,5	0,12
85,8	0,11
89,1	0,11
92,4	0,11
95,7	0,11
99,0	0,11
102,3	0,11
105,6	0,12
111,1	0,12
114,4	0,12
117,7	0,11
121,0	0,11
124,3	0,11
127,6	0,11
130,9	0,11
134,2	0,11
137,5	0,11
140,8	0,11
144,1	0,11
147,4	0,11
150,7	0,11
154,0	0,11
157,3	0,11
160,6	0,11
163,9	0,11
167,2	0,11
170,5	0,11
173,8	0,11

t (min)	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
177,1	0,11
180,4	0,11
183,7	0,11
187,0	0,11
190,3	0,11
193,6	0,10
196,9	0,10
200,2	0,10
203,5	0,10
206,8	0,10
210,1	0,10
213,4	0,10
216,7	0,10
220,0	0,10
223,3	0,10
226,6	0,10
229,9	0,10
233,2	0,10
236,5	0,10
239,8	0,10
243,1	0,10
246,4	0,10
249,7	0,10
253,0	0,10
256,3	0,10
259,6	0,10
262,9	0,10
266,2	0,10
269,5	0,10
272,8	0,10
276,1	0,10
279,4	0,10
282,7	0,09
286,0	0,09
289,3	0,09
292,6	0,10
295,9	0,10
299,2	0,10

Tabela Q.6 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3,e} = 50 \text{ g/m}^3$).

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
461,1	0,1512	0,1196	0,0952	0,0771	466,0	0,8446
462,0	0,3656	0,2589	0,2068	0,1557	468,3	0,8533
463,0	0,4705	0,3300	0,2573	0,1868	471,9	0,8249
464,5	0,5108	0,3666	0,2929	0,2201		
466,0	0,5351	0,3166	0,1951	0,0797		
467,5	0,5385	0,3266	0,2042	0,0861		
474,2	0,5438	0,3342	0,2088	0,0901		
476,7	0,5555	0,3526	0,2240	0,1114		
477,8	0,5549	0,3502	0,2259	0,1078		

t (min)	$C_{O_3,s}/C_{O_3,e}$
1,1	0,01
4,4	0,05
7,7	0,31
11,0	0,44
14,3	0,51
17,6	0,52
20,9	0,54
24,2	0,56
27,5	0,56
30,8	0,59
34,1	0,62
37,4	0,64
40,7	0,65
44,0	0,65
47,3	0,63
50,6	0,58
53,9	0,54
57,2	0,52
60,5	0,53
63,8	0,54
67,1	0,55
70,4	0,59
73,7	0,62
77,0	0,64
80,3	0,65
83,6	0,65
86,9	0,64
90,2	0,64
93,5	0,69
96,8	0,70
100,1	0,71
103,4	0,71
106,7	0,71
110,0	0,72

t (min)	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
113,3	0,73
116,6	0,74
119,9	0,74
123,2	0,75
126,5	0,76
129,8	0,77
133,1	0,78
136,4	0,80
139,7	0,80
143,0	0,81
146,3	0,82
149,6	0,82
152,9	0,82
156,2	0,81
159,5	0,81
162,8	0,79
166,1	0,76
169,4	0,75
172,7	0,76
176,0	0,78
179,3	0,76
182,6	0,75
185,9	0,78
189,2	0,81
192,5	0,81
195,8	0,79
199,1	0,75
202,4	0,75
207,9	0,77
211,2	0,77
214,5	0,76
217,8	0,77
221,1	0,78
224,4	0,78
227,7	0,76
231,0	0,75
234,3	0,75
237,6	0,76
240,9	0,77
244,2	0,78
249,7	0,75
253,0	0,74
256,3	0,74
259,6	0,76
262,9	0,76
266,2	0,76
269,5	0,78
272,8	0,78
276,1	0,79
279,4	0,78
282,7	0,77
286,0	0,78

t (min)	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
289,3	0,81
290,4	0,81
293,7	0,83
297,0	0,84
300,3	0,82

Tabela Q.7 – Resultados experimentais obtidos durante os ciclos de regeneração do carvão activado com ozono (após 2 - Água destilada: $Q_L = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, Ozono: $Q_G = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$, $C_{O_3, e} = 75 \text{ g/m}^3$).

θ	C/C_e (α (254))	C/C_e (α (436))	C/C_e (α (525))	C/C_e (α (620))	θ	TOC/TOC _e
514,2	0,2486	0,2144	0,1881	0,1619	519,1	25,62
515,2	0,4110	0,3566	0,3131	0,2855	522,1	25,39
516,2	0,4974	0,4227	0,3707	0,3157	526,0	24,61
517,2	0,5225	0,4467	0,3921	0,3376		
518,1	0,5399	0,4716	0,4164	0,3582		
519,1	0,5515	0,4790	0,4211	0,3606		
520,7	0,5648	0,4965	0,4380	0,3800		
522,1	0,5740	0,5141	0,4563	0,3992		
523,6	0,5805	0,5217	0,4626	0,4043		
526,0	0,5834	0,5239	0,4615	0,4033		

t (min)	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
1,1	0,93
4,4	0,10
7,7	0,26
11,0	0,46
14,3	0,48
17,6	0,50
20,9	0,56
24,2	0,70
27,5	0,72
30,8	0,69
34,1	0,73
37,4	0,72
40,7	0,73
44,0	0,73
47,3	0,79
50,6	0,81
53,9	0,81
57,2	0,79
60,5	0,77
63,8	0,74
67,1	0,78
70,4	0,79
73,7	0,80
77,0	0,74

t (min)	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
80,3	0,77
83,6	0,79
86,9	0,82
90,2	0,79
93,5	0,80
96,8	0,78
100,1	0,80
103,4	0,79
106,7	0,79
110,0	0,82
113,3	0,84
116,6	0,81
119,9	0,80
123,2	0,82
126,5	0,82
129,8	0,84
133,1	0,86
136,4	0,85
139,7	0,82
143,0	0,84
146,3	0,86
149,6	0,85
152,9	0,87
156,2	0,89
159,5	0,88
162,8	0,90
166,1	0,90
169,4	0,93
172,7	0,95
176,0	0,94
179,3	0,91
182,6	0,89
185,9	0,89
189,2	0,91
192,5	0,92
195,8	0,91
199,1	0,90
202,4	0,90
205,7	0,90
209,0	0,89
210,1	0,89
213,4	0,89
216,7	0,89
220,0	0,90
221,1	0,90
224,4	0,91
227,7	0,90
231,0	0,91
234,3	0,91
237,6	0,91
240,9	0,91
244,2	0,92

t (min)	$C_{O_3, s}/C_{O_3, e}$
247,5	0,93
250,8	0,94
254,1	0,94
257,4	0,94
260,7	0,95
264,0	0,94
267,3	0,94
270,6	0,95
273,9	0,93
277,2	0,93
280,5	0,94
283,8	0,94
287,1	0,94
290,4	0,94
293,7	0,94
297,0	0,93
300,3	0,94

R. Resultados correspondentes aos ensaios do estudo hidrodinâmico**Tabela R.1** – Resultados experimentais do ensaio sem enchimento ($Q_L = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\tau = 7,36 \text{ min}$; $C_{\text{corante, e}} = 50 \text{ mg/L}$; $Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\text{pH} = 7$; $h = 15 \text{ cm}$).

t (min)	C/C_e
0,6	0,0073
1,6	0,1373
2,6	0,2585
3,6	0,3565
4,6	0,4457
5,6	0,5251
6,6	0,5948
7,6	0,6450
8,6	0,6911
9,6	0,7337
10,6	0,7724
11,6	0,7990
12,6	0,8298
13,6	0,8536
14,6	0,8805
16,6	0,9045
18,6	0,9267
19,6	0,9399
22,6	0,9586
24,6	0,9734
27,6	0,9780
29,6	0,9715
32,6	0,9930
36,6	0,9941
39,6	0,9840
43,6	1,0007

Tabela R.2 – Condições operatórias e características do leito utilizado no ensaio com enchimento.

Q_L (cm ³ /min)	h_{Total} (cm)	τ (min)	m_{CA} (g)	d_{CA} (mm)	h_{Leito} (cm)	V_{Leito} (cm ³)	V_{coluna} (cm ³)	ε_{Leito}	τ_i (min)
10	15,0	7,36	20,0	0,707 -1,18	8,9	43,2	73,6	0,46	4,02

Tabela R.3 – Resultados experimentais obtidos no ensaio com enchimento.

t (min)	k/k_e
0,0	0,0000
0,5	0,0017
1,5	0,0017
2,5	0,0191
3,5	0,2679
4,7	0,6431
5,7	0,8311
6,7	0,8977
7,7	0,9484
8,7	0,9775
9,7	0,9834
10,7	0,9875
11,7	0,9925
12,7	0,9958
13,7	0,9975
15,0	0,9992
16,5	1,0008
18,0	0,9992
19,5	0,9975
21,0	1,0017
23,0	0,9992
24,5	0,9967
27,0	0,9967
29,5	1,0008

S. Resultados correspondentes aos ensaios de determinação do coeficiente de transferência de massa

Tabela S.1 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$.

Q_L (cm^3/min)	Q_G (cm^3/min)	d_{esf} (mm)	$h_{\text{Líquido}}$ (cm)	h_{esf} (cm)	h_{Total} (cm)	ε_{esf}	$\tau_{\text{i global}}$ (min)
4	8	-	15	-	15,0	-	18,41

Tabela S.2 – Resultados experimentais.

θ	C_L (mg/L)	θ	$C_{G s}$ (g/Nm ³)
0,27	4,8	0,06	0,70
0,54	5,3	0,12	0,80
0,81	5,5	0,18	2,30
1,09	5,8	0,24	9,70
1,36	5,6	0,30	18,60
1,63	5,5	0,36	25,60
1,90	6,0	0,42	30,80
2,17	5,9	0,48	34,10
2,72	5,6	0,54	36,40
3,26	5,7	0,60	37,60
3,80	6,0	0,66	38,70
4,35	6,0	0,72	40,10
		0,78	41,30
		0,84	42,20
		0,90	42,70
		0,96	43,20
		1,02	43,70
		1,08	44,10
		1,14	44,50
		1,20	44,90
		1,25	45,30
		1,31	45,60
		1,37	45,80
		1,43	45,80
		1,49	46,00
		1,55	46,30
		1,61	46,50
		1,67	46,60
		1,73	46,70
		1,79	46,90
		1,85	47,10
		1,91	47,20
		1,97	47,30
		2,03	47,30
		2,09	47,50

θ	C_{Gs} (g/Nm ³)
2,15	47,70
2,21	48,10
2,27	48,40
2,33	48,60
2,39	48,70
2,45	48,70
2,51	48,70
2,57	48,70
2,63	48,70
2,69	48,80
2,75	48,70
2,81	48,70
2,87	48,60
2,93	48,60
2,99	48,60
3,05	48,60
3,11	48,60
3,17	48,70
3,23	48,80
3,29	48,90
3,35	49,10
3,41	49,20
3,47	49,30
3,53	49,40
3,59	49,40
3,65	49,30
3,70	49,00
3,76	48,80
3,82	48,60
3,88	48,60
3,94	48,60
4,00	48,60
4,06	48,50
4,12	48,50
4,18	48,40
4,24	48,40
4,30	48,40
4,36	48,30

Tabela S.3 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	d_{esf} (mm)	$h_{Líquido}$ (cm)	h_{esf} (cm)	h_{Total} (cm)	ϵ_{esf}	$\tau_{i \text{ global}}$ (min)
5	10	1	7,5	7,0(a)	14,5	0,36	9,84

(a) Esferas colocados na parte inferior da coluna;

Tabela S.4 – Resultados experimentais.

θ	C_L (mg/L)	θ	$C_{G\ S}$ (g/Nm ³)
0,51	3,4	0,11	6,90
1,02	3,3	0,22	1,00
1,52	3,7	0,34	1,00
2,03	3,8	0,45	2,70
2,54	3,8	0,56	9,00
3,05	4,0	0,67	17,50
3,56	3,5	0,78	24,00
4,07	3,7	0,89	28,50
5,08	3,3	1,01	31,80
6,10	3,6	1,12	34,40
7,12	3,8	1,23	36,30
8,13	3,7	1,34	37,70
		1,45	38,70
		1,57	39,30
		1,68	39,70
		1,79	40,00
		1,90	40,10
		2,01	40,20
		2,12	40,40
		2,24	40,80
		2,35	41,10
		2,46	41,30
		2,57	41,70
		2,68	42,10
		2,80	42,40
		2,91	42,80
		3,02	43,30
		3,13	43,60
		3,24	43,80
		3,35	44,10
		3,47	44,50
		3,58	44,80
		3,69	45,00
		3,80	45,10
		3,91	45,20
		4,03	45,30
		4,14	45,30
		4,25	45,30
		4,36	45,30
		4,47	45,30
		4,58	45,40
		4,70	45,30
		4,81	45,30
		4,92	45,30
		5,03	45,20
		5,14	45,20
		5,26	45,20
		5,37	45,20
		5,48	45,30

θ	$C_{G\ s}$ (g/Nm ³)
5,59	45,30
5,70	45,00
5,81	45,20
5,93	45,20
6,04	45,00
6,15	45,00
6,26	45,10
6,37	45,20
6,49	45,20
6,60	45,30
6,71	45,30
6,82	45,40
6,93	45,30
7,04	45,30
7,16	45,30
7,27	45,20
7,38	45,20
7,49	45,20
7,60	45,20
7,72	45,10
7,83	45,00
7,94	44,90
8,05	44,70
8,16	44,60
8,27	44,50
8,39	47,50

Tabela S.5 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	d_{esf} (mm)	$h_{\text{Líquido}}$ (cm)	h_{esf} (cm)	h_{Total} (cm)	ε_{esf}	$\tau_{i \text{ global}}$ (min)
3,8	8	1	21,6	7,1(b)	28,7	0,36	27,83

(b) Esferas colocados na parte superior da coluna.

Tabela S.6 – Resultados experimentais.

θ	C_L (mg/L)	θ	C_{GS} (g/Nm ³)
0,18	4,6	0,04	48,30
0,36	4,6	0,08	46,90
0,54	5,1	0,12	47,70
0,72	5,6	0,16	5,90
0,90	6,0	0,20	4,10
1,08	5,8	0,24	4,80
1,26	5,5	0,28	3,00
1,44	5,9	0,32	2,70
1,80	5,7	0,36	2,70
2,16	5,7	0,40	4,90
2,52	5,4	0,43	6,90
2,87	5,3	0,47	8,80
		0,51	10,60
		0,55	12,60
		0,59	14,80
		0,63	17,50
		0,67	21,00
		0,71	24,20
		0,75	26,80
		0,79	29,20
		0,83	31,40
		0,87	33,50
		0,91	35,50
		0,95	37,20
		0,99	38,70
		1,03	40,00
		1,07	41,10
		1,11	41,70
		1,15	42,30
		1,19	42,80
		1,23	43,20
		1,26	43,50
		1,30	43,80
		1,34	44,00
		1,38	44,20
		1,42	44,30
		1,46	44,40
		1,50	44,50
		1,54	44,50
		1,58	44,50
		1,62	44,50
		1,66	44,50
		1,70	44,50
		1,74	44,50
		1,78	44,50
		1,82	44,50
		1,86	44,50
		1,90	44,50
		1,94	44,40

θ	$C_{G\ S}$ (g/Nm ³)
1,98	44,40
2,02	44,30
2,06	44,30
2,09	44,20
2,13	44,20
2,17	44,10
2,21	44,00
2,25	44,00
2,29	43,90
2,33	43,90
2,37	43,90
2,41	43,90
2,45	43,90
2,49	44,10
2,53	44,20
2,57	44,30
2,61	44,40
2,65	44,50
2,69	44,80
2,73	44,90
2,77	45,00
2,81	45,20
2,85	45,10
2,89	45,10

Tabela S.7 – Condições operatórias, $C_{O_3, e} = 50 \text{ g/m}^3$.

Q_L (cm ³ /min)	Q_G (cm ³ /min)	d_{esf} (mm)	$h_{\text{Líquido}}$ (cm)	h_{esf} (cm)	h_{Total} (cm)	ϵ_{esf}	$\tau_{i \text{ global}}$ (min)
5,7	11,7	1	21,6	7,1(b)	28,7	0,36	18,55

(b) Esferas colocados na parte superior da coluna.

Tabela S.8 – Resultados experimentais.

θ	C_L (mg/L)	θ	$C_{G\ S}$ (g/Nm ³)
0,27	4,5	0,06	47,70
0,54	4,9	0,12	38,90
0,81	5,7	0,18	0,20
1,08	5,9	0,24	0,20
1,35	5,8	0,30	0,20
1,62	5,9	0,36	0,40
1,89	5,6	0,42	1,30
2,16	5,4	0,47	3,10
3,23	5,2	0,53	6,20
4,31	5,5	0,59	9,10
		0,65	10,80

θ	C_{Gs} (g/Nm ³)
0,71	14,00
0,77	18,70
0,83	23,10
0,89	25,90
0,95	28,20
1,01	30,20
1,07	32,00
1,13	33,50
1,19	34,80
1,25	35,80
1,30	36,80
1,36	37,70
1,42	38,50
1,48	39,10
1,54	39,50
1,60	40,00
1,66	40,40
1,72	40,60
1,78	40,90
1,84	41,00
1,90	41,00
1,96	41,00
2,02	40,90
2,08	40,90
2,13	40,90
2,19	40,80
2,25	40,80
2,31	40,80
2,37	40,80
2,43	40,80
2,49	40,70
2,55	40,80
2,61	40,80
2,67	40,90
2,73	40,90
2,79	40,90
2,85	40,90
2,91	40,90
2,96	40,90
3,02	41,00
3,08	41,00
3,14	41,00
3,20	41,10
3,26	41,20
3,32	41,40
3,38	41,50
3,44	41,60
3,50	41,60
3,56	41,60
3,62	41,60
3,68	41,60
3,74	41,60