



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Willian Acordi Cardoso

DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA PARA  
APLICAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

FLORIANÓPOLIS

2022

Willian Acordi Cardoso

DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA PARA  
APLICAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Adriano da Silva

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
Prof. Dr. Elidio Angioletto

FLORIANÓPOLIS

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de  
Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Willian Acordi Cardoso

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA PARA  
APLICAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Ana Paula Immich Boemo, Dr (a).  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Thauan Gomes, Dr.  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof. Dr (a) Débora de Oliveira  
Coordenador(a) do Programa

Prof. Dr Adriano da Silva  
Orientador

Florianópolis, 08 de agosto de 2022

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela força, saúde e coragem para seguir em frente no aprimoramento de meu conhecimento.

Aos meus pais, Leonor B. A. Cardoso, Claudinei Cardoso e ao meu irmão Wélliton A. Cardoso, por sempre acreditarem em mim.

A minha esposa que apoiou e ajudou para a concretização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adriano da Silva, pela paciência, apoio e transferência de conhecimento que irei levar para toda a vida.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, por ter contribuído com seu conhecimento para tornar este trabalho possível

Aos meu coorientador e amigo, Prof. Dr. Elidio Angioletto, pelo apoio e ensinamentos, que vão muito além da área acadêmica.

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (POSENQ) e a todos os docentes, pela elevada qualidade do ensino e por passar um pouco do conhecimento de cada um têm para minha formação e para a ciência.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e aos Laboratórios de Simulação Numérica de Sistemas Químicos - LABSIN e de Transferência de Massa – LABMASSA, pelo apoio e oportunidade de fazer parte desta equipe.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) e ao Laboratório de Desenvolvimento de Biomateriais e Materiais Antimicrobianos - LADEBIMA, pelo apoio e oportunidade de fazer parte desta equipe.

Ao meu amigo, Prof. Dr. Thauan Gomes que sempre apoiou e contribuiu para que obtivéssemos os melhores resultados em todas as pesquisas.

Ao meu amigo, Patrick Mandelli Casagrande, pelo apoio e as horas de ajuda, não apenas neste, mas em muitos outros trabalhos.

A minha amiga, Sabryna I. Giordani da Costa, por toda ajuda e paciência para vencer muitas dúvidas e desafios durante muitos experimentos.

Ao meu amigo, Wagner Artifon, pela ajuda na execução dos experimentos e contribuição com conhecimento.

Por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão da bolsa durante o período de mestrado financiou o presente estudo.

## RESUMO

As indústrias têxteis compõem uma parte considerável da economia nacional e fazem parte do setor de transformação gerando mais de 1,3 milhão de empregos. Com legislação ambiental mais rígida, esse setor é um dos mais críticos ambientalmente avaliando o consumo de água e geração de efluentes. A busca por métodos viáveis e sustentáveis para o tratamento e reaproveitamento de efluentes é continuamente estudada, visando mitigar o impacto ambiental deste setor. Entre os métodos estudados está o processo de degradação de corantes em efluentes por oxidação com ozônio ( $O_3$ ), que têm potencial para ser implementado, mas precisa se tornar economicamente viável. Esses sistemas necessitam de geradores de  $O_3$  de larga escala devido ao alto volume de efluentes gerados. Esta dissertação apresenta os resultados da investigação da aplicação de  $O_3$  via cavitação hidrodinâmica (R-HC) na oxidação de corantes têxteis. Construímos diferentes reatores R-HC para investigar os parâmetros relevantes do processo como pressão, vazão de recirculação, concentração de  $O_3$  na fase gasosa e a influência das condições de operação na aplicação de  $O_3$  e na eficiência de degradação dos corantes. O R-HC foi comparado com um sistema de oxidação usando bolhas em um frasco lavador para avaliar a eficiência. Esta investigação utilizou os corantes Rodamina (Rh) B400% e Flavina (Fv) 8G em pH=4 e pH=9 (individualmente) e nas seguintes proporções de dois componentes: Fv:Rh - 1:1, Fv:Rh - 1 :3 e Fv:Rh - 3:1 em pH=6,5. Durante a oxidação dos corantes, foram coletadas amostras das soluções e obtidos dados de consumo de  $O_3$  na entrada e saída do sistema. Os dados de consumo de  $O_3$  foram obtidos pela leitura da concentração dos gases descartados. A eficiência e validação do sistema foram determinadas através da análise de carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), toxicidade e cor. As análises de TOC não mostraram diferenças significativas com a variação de pH, mas mostraram que o menor consumo de  $O_3$  foi para a condição Fv:Rh - 1:1 e o maior para Rh em pH = 4, necessitando de 3,08 e 16,87 mmol de  $O_3$ /mmol de corante, respectivamente. Avaliando o comportamento da DQO, as condições com pH = 9,0 apresentaram maior eficiência de redução. Em relação à avaliação da descoloração, as condições individuais que estavam em pH = 4 apresentaram a maior eficiência, porém ao avaliar o consumo de  $O_3$ , a maior demanda foi para Rh em pH = 9 e a menor para a condição Fv:Rh - 3:1, de 8,00 e 1,77 mmol de  $O_3$ /mmol de corante, respectivamente. As análises cinéticas de degradação de cor e TOC mostraram um comportamento de primeira e segunda ordem, respectivamente. Testes de toxicidade comprovaram a eficiência do processo de oxidação com redução do fator de diluição para FT = 1,0.

**Palavras-chave:** Cavitação hidrodinâmica, ozônio, corante têxtil, descoloração, mistura binária, mineralização.

## ABSTRACT

Textile industries make up a considerable part of the national economy and make a party's transformation sector generating more than 1.3 million jobs. With stricter environmental legislation, this sector is one of the most critical environmentally when assessing water consumption and effluent generation. The search for viable and sustainable methods for the treatment and reuse of effluent is continuously studied, aiming to mitigate the environmental impact of this sector. Among the methods studied is the process of degradation of effluent dyes by oxidation with ozone ( $O_3$ ), which have the potential to be implemented but need to become economically viable. These systems need large-scale  $O_3$  generators due to the high volume of effluents generated. This dissertation presents the results of investigating the application of  $O_3$  via hydrodynamic cavitation (R-HC) in the oxidation of textile dyes. We built different reactors R-HC to investigate the relevant parameters of the process as pressure, recirculation flow,  $O_3$  concentration in the gas phase, and the influence of operating conditions in the  $O_3$  application and on the degradation efficiency of the dyes. The R- HC was compared with an oxidation system using bubbles in a washer flask to value efficiency. This investigation used the dyes Rhodamine (Rh) B400% and Flavin (Fv) 8G at pH=4 and pH=9 (individually) and in the following two-component proportions: Fv:Rh - 1:1, Fv:Rh - 1:3, and Fv:Rh - 3:1 at pH=6.5. During the oxidation of the dyes, were collected samples of the solutions and data of  $O_3$  consumption at the inlet and outlet of the system were obtained.  $O_3$  consumption data was obtained by reading the concentration of discarded gases. The system's efficiency and validation were determined through the analysis of total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD), toxicity, and color. The TOC analyzes did not show significant differences with the pH variation, but it showed that the lowest ozone consumption was for the Fv:Rh - 1:1 condition and the highest for Rh at pH = 4, requiring 3.08 and 16.87 mmol of  $O_3$ /mmol of dye, respectively. Evaluating the behavior of COD, the conditions with pH = 9.0 showed greater reduction efficiency. Regarding the evaluation of discoloration, the individual conditions that were at pH = 4 showed the highest efficiency, but when evaluating the consumption of  $O_3$ , the highest demand was for Rh at pH = 9 and the lowest for the condition Fv:Rh - 3 :1, of 8.00 and 1.77 mmol  $O_3$ /mmol dye, respectively. The kinetic analyzes of color degradation and TOC showed a first and second-order behavior, respectively. Toxicity tests proved the efficiency of the oxidation process with reduction of factor dilution to FT = 1.0.

Keywords: Hydrodynamic cavitation, ozone, textile dye, decolorization, binary mixing, mineralization.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Consumo de água pelo setor industrial brasileiro.....                              | 20 |
| Figura 2: Balança comercial da indústria têxtil e câmbio do dólar.....                       | 23 |
| Figura 3: Faturamento das exportações e importações. ....                                    | 23 |
| Figura 4: Produção e investimentos na indústria têxtil. ....                                 | 25 |
| Figura 5: Faturamento do setor têxtil e confecção. ....                                      | 26 |
| Figura 6: Geração de emprego e inflação ao longo dos anos. ....                              | 27 |
| Figura 7: Processos de tratamento do tecido. ....  | 30 |
| Figura 8: Sistema de geração de O <sub>3</sub> por efeito corona. ....                       | 37 |
| Figura 9: Ilustração de um tubo Venturi. ....  | 39 |
| Figura 10: Estrutura molecular Rodamina B400% ( <i>Acid red 52</i> ). ....                   | 43 |
| Figura 11: Estrutura molecular Flavina 8G ( <i>Acid yellow 184</i> ). ....                   | 44 |
| Figura 12: Sistema de cavitação hidrodinâmica utilizado R-HC <sub>3</sub> . ....             | 46 |
| Figura 13: Ilustração do R-HC <sub>3</sub> com a descrição de cada ponto e equipamento. .... | 47 |
| Figura 14: Dimensões do gerador de vácuo (Venturi) utilizado. ....                           | 47 |
| Figura 15: Gerador de Ozônio BRO3-PLUS 4.....  | 49 |
| Figura 16: Concentrador de Oxigênio Onix. ....   | 49 |
| Figura 17: Analisador de Ozônio da BMT 964 BT. ....  | 50 |
| Figura 18: Reator R-HC <sub>1</sub> .....  | 53 |
| Figura 19: Sistema de oxidação com bolhas de O <sub>3</sub> . ....                           | 54 |
| Figura 20: Reator R-HC <sub>2</sub> construído. ....   | 55 |
| Figura 21: Segundo reator R-HC <sub>2</sub> construído e com solução.....                    | 56 |
| Figura 22: Varredura da Rodamina e Flavina.....  | 59 |
| Figura 23: Varredura da combinação Fv:Rh - 1:1. ....   | 59 |
| Figura 24: Varredura da combinação Fv:Rh - 1:3. ....   | 59 |
| Figura 25: Varredura da combinação Fv:Rh - 3:1. ....   | 59 |
| Figura 26: Curvas de calibração dos corantes individuais e combinado. ....                   | 60 |
| Figura 27: Percentagem na redução da cor da solução de corante .....                         | 62 |
| Figura 28: Cinética de descoloração da cor. ....   | 62 |
| Figura 29: Cinética de oxidação de COT. ....   | 65 |
| Figura 30: Consumo de O <sub>3</sub> pela água e sistema sem corantes. ....                  | 68 |
| Figura 31: Consumo de O <sub>3</sub> para descoloração dos corantes. ....                    | 69 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 32: O <sub>3</sub> utilizado para remover COT. ....               | 71 |
| Figura 33: Comparação molar entre os corantes e O <sub>3</sub> . ....    | 73 |
| Figura 34: Consumo de O <sub>3</sub> ao longo do tempo de oxidação. .... | 73 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Compostos presentes no efluente têxtil.....   | 32 |
| Tabela 2: Potencial de oxidação. ....   | 34 |
| Tabela 3: Principais combinações realizadas.....  | 35 |
| Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do O <sub>3</sub> .....                               | 38 |
| Tabela 5: Tabela de preparo e diluições para o ensaio de Toxicidade. ....                       | 42 |
| Tabela 6: Condições experimentais determinadas.....   | 45 |
| Tabela 7: Comprimento equivalente após a inserção do O <sub>3</sub> no R-HC <sub>3</sub> . .... | 48 |
| Tabela 8: Comparação de efetividade entre os reatores construídos. ....                         | 58 |
| Tabela 9: Dados obtidos por meio da curva de calibração.....                                    | 60 |
| Tabela 10: Dados obtidos da cinética de descoloração da cor. ....                               | 63 |
| Tabela 11: Resultados da cinética de descoloração dos corantes.....                             | 64 |
| Tabela 12: Resultados da cinética de oxidação de COT.....                                       | 66 |
| Tabela 13: Resultados de toxicidade das amostras oxidadas.....                                  | 67 |
| Tabela 14: Comparação do consumo de O <sub>3</sub> na remoção de COT. ....                      | 74 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|  |                    |
|--|--------------------|
| O <sub>3</sub> - Ozônio                                | -                  |
| O <sub>2</sub> - Oxigênio                              | -                  |
| R-HC – Reator por Cavitação Hidrodinâmica              | -                  |
| Rh – Rodamina 400%                                     | -                  |
| Fv – Flavina 8G  | -                  |
| Re – Reynolds  | -                  |
| Pv – Pressão de vapor                                  | Pa                 |
| POAs – Processos Oxidativos Avançados                  | -                  |
| (Cv) – Cavitação Hidrodinâmica                         | -                  |
| pH – Potencial hidrogeniônico                          | -                  |
| DQO – Demanda química de oxigênio                      | mg.L <sup>-1</sup> |
| COT – Carbono Orgânico Total                           | mg.L <sup>-1</sup> |
| HC – Cavitação Hidrodinâmica                           | -                  |
| Grau Celsius   | °C                 |
| Hora   | h                  |
| Segundos   | s                  |
| Fv:Rh – Proporção entre os corantes                    | mg.L <sup>-1</sup> |
| Fv:Rh – 3:1F – Proporção para Flavina                  | mg.L <sup>-1</sup> |
| Fv:Rh – 3:1R – Proporção para Rodamina                 | mg.L <sup>-1</sup> |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio | -                  |
| Metro cúbico   | m <sup>3</sup>     |

|  |                 |
|--|-----------------|
| Grama  | g               |
| Nanômetro  | nm              |
| $k_{cor}$ – Velocidade específica de reação                | $s^{-1}$        |
| $k_{COT}$ – Velocidade específica de reação L/mg.s         | $L.(mg.s)^{-1}$ |
| $\alpha$ – Ordem da reação                                 | -               |
| $Ca_{cor}$ – Concentração da espécie química A             | $mg.L^{-1}$     |
| $Ca_{o_{cor}}$ – Concentração inicial da espécie química A | $mg.L^{-1}$     |
| $Ca_{COT}$ – Concentração da espécie química A             | $mg.L^{-1}$     |
| $Ca_{o_{COT}}$ – Concentração inicial da espécie química A | $mg.L^{-1}$     |
| Miligrama  | mg              |
| Litro  | L               |
| PA – Para análise  | -               |
| O● – Oxigênio Atômico                                      | -               |
| OH● – Radicais hidroxil                                    | -               |
| Min – Minutos  | min             |
| UV – Ultravioleta  | -               |
| CNTP – Condições normais de Temperatura e Pressão          | -               |
| HPA's – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos            | -               |

## Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....                                 | <b>15</b> |
| 1.1 OBJETIVOS.....  | 18        |
| <b>1.1.1 Objetivo geral</b> .....                         | <b>18</b> |
| <b>1.1.2 Objetivos específicos</b> .....                  | <b>18</b> |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                      | <b>19</b> |
| 2.1 ÁGUA.....   | 19        |
| <b>2.2.1 História da indústria têxtil no Brasil</b> ..... | <b>20</b> |
| <b>2.2.2 Economia e produção</b> .....                    | <b>21</b> |
| 2.3 CORANTES.....   | 27        |
| 2.4 TINGIMENTOS.....                                      | 29        |
| 2.5 EFLUENTE TÊXTIL.....                                  | 30        |
| 2.6 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....                      | 32        |
| 2.5 OZÔNIO.....   | 35        |
| 2.6 SISTEMA DE OXIDAÇÃO POR CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA.....  | 38        |
| 2.7 PARÂMETROS CINÉTICOS.....                             | 40        |
| 2.8 ANÁLISES QUÍMICAS.....                                | 41        |
| <b>2.8.1 Carbono Orgânico Total (COT)</b> .....           | <b>41</b> |
| <b>2.8.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)</b> .....      | <b>41</b> |
| <b>2.8.3 Toxicidade</b> .....                             | <b>42</b> |
| <b>2.8.4 Corantes Rodamina e Flavina</b> .....            | <b>43</b> |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                        | <b>45</b> |
| 3.1 MATERIAIS.....  | 45        |
| 3.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....                          | 45        |
| 3.3 REATOR POR CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA.....               | 46        |
| <b>3.3.1 Escolha dos parâmetros de trabalho</b> .....     | <b>46</b> |
| 3.4 AVALIAÇÃO CINÉTICA DA DESCOLORAÇÃO DA COR.....        | 51        |
| 3.5 AVALIAÇÃO CINÉTICA DE REDUÇÃO DE COT.....             | 51        |
| 3.6 METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DE O <sub>3</sub> .....  | 52        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....                    | <b>53</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.1 DETERMINAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DO R-HC .....                | 53        |
| 4.2 CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DA COR .....                     | 58        |
| 4.3 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE COT .....                         | 64        |
| 4.4 CONSUMO DE O <sub>3</sub> .....                           | 68        |
| <b>4.4.1 Consumo de O<sub>3</sub> pelo sistema.....</b>       | <b>68</b> |
| <b>4.4.2 Consumo de O<sub>3</sub> na redução de cor.....</b>  | <b>69</b> |
| <b>4.4.3 Consumo de O<sub>3</sub> na redução de COT .....</b> | <b>70</b> |
| <b>5 CONCLUSÃO .....</b>                                      | <b>75</b> |
| <b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>               | <b>77</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                      | <b>79</b> |
| <b>ANEXOS .....</b>   | <b>86</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis são responsáveis por uma parcela considerável da economia mundial e principalmente da brasileira, que movimentou no ano de 2021 mais de 190 bilhões de reais com mais de 1,3 milhões de empregos diretos e 8 milhões indiretos (ABIT, 2022). Com a evolução das leis ambientais e com a elevação de tributos ao longo dos anos, este e outros setores precisaram inovar, dentro dos limites financeiros, para se manter no mercado, mas com resultado muito aquém dos países considerados desenvolvidos. O cenário das indústrias têxteis se torna mais crítico após a abertura de mercado nos anos 90, com a redução das alíquotas de produtos oriundos de importações, resultando na elevação do consumo de produtos importados e reduzindo, desta forma, a atratividade de produtos brasileiros (HIRATUKA; DE CASTRO GARCIA, 1995; SCHMIDT, 2021).

Independentemente da situação econômica das indústrias têxteis, ocorre uma evolução rápida no desenvolvimento de produtos, porém a diversificação entre estes produtos e a mudança contínua de matéria prima dificulta o tratamento dos elevados volumes de efluentes gerados (LOTITO et al., 2012; RAJORIYA et al., 2018; SCHMIDT, 2021). A diversidade de matéria-prima utilizada resulta em uma composição complexa do efluente têxtil, podendo conter compostos recalcitrantes que podem ser um dos principais responsáveis pela baixa eficiência nos tratamentos biológicos, tornando o efluente com alta toxicidade crônica. O tratamento pode ser dificultado também pela variação do pH, formação de organoclorados e a presença de metais (GOMES; FERNANDES; SIMÕES, 2012; MANFIOLETTI et al., 2016; RAJORIYA et al., 2018; SAHARAN; BADVE; PANDIT, 2011; SELCUK, 2005; WU; DOAN; UPRETI, 2008; WU et al., 2016).

Os corantes estão entre as principais matérias-primas utilizadas pelas indústrias têxteis e são considerados os mais difíceis de remover dos efluentes devido a sua estrutura molecular. Entre eles estão a Rodamina B400% e a Flavina 8G que são corantes ácidos, amplamente utilizados pelas indústrias têxteis nos processos de tingimento. Caracterizada por seus quatro anéis aromáticos em sua molécula, a Rodamina B400% apresenta cor rosa-vermelho. A Flavina 8G é conhecida por sua cor amarela e apresenta característica fotoluminescente brilhante. Os corantes ácidos, também chamados de corantes aniônicos, são solúveis em água e sua principal

aplicação é tingir fibras proteicas e poliamidas sintéticas. Eles não são degradados completamente através de processos biológicos, físicos e químicos convencionais (KANNAUJIYA et al., 2021; MARQUEZ, 2014; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017; RIZWAN KHAN; MASOOD KHAN; ALQADAMI, 2018).

Devido às dificuldades de remoção destes compostos recalcitrantes, os processos oxidativos avançados (POA's) surgiram como uma alternativa devido ao seu alto poder de oxidação (CHU et al., 2008; SELCUK, 2005). Nestes processos são gerados radicais livres que reagem com moléculas complexas, reduzindo as mesmas em compostos atóxicos (LOPES DE MORAIS; ZAMORA, 2005; PAŹDZIOR et al., 2017; SELCUK, 2005). Este processo está sendo estudado há muitos anos, tendo como foco a geração de radicais  $\text{OH}\bullet$  e  $\text{O}\bullet$  de diferentes formas, onde tem como principais aplicações a degradação de compostos químicos complexos. O processo de oxidação a partir de radicais  $\text{OH}\bullet$  e  $\text{O}\bullet$  são realizados basicamente de duas formas, reações diretas ou indiretas (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004; CARDOSO; BESSEGATO; BOLDRIN ZANONI, 2016; FIOREZE et al., 2014; LOPES DE MORAIS; ZAMORA, 2005; PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2014; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017; REGINA et al., 2004; REKHATE; SRIVASTAVA, 2020). A forma de reação dependerá do meio, principalmente quando reagem com compostos orgânicos alifáticos, gerando como produto de reação radicais orgânicos (DE SOUZA; BONILLA; DE SOUZA, 2010; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; MARINHO et al., 2019).

Os POA's podem ser realizados por diferentes métodos e reagentes, sendo que a utilização do  $\text{O}_3$  se torna atrativa quando gerado *in-situ* e tendo como matéria-prima o  $\text{O}_2$  obtido a partir do ar atmosférico (LAGE FILHO, 2016). Por ser altamente reativo, o  $\text{O}_3$  pode ser consumido rapidamente, dependendo dos fatores e condições do ambiente em que está e sua decomposição pode ser acelerada ou reduzida. Industrialmente o  $\text{O}_3$  é produzido a partir de equipamentos que utilizam sistemas de descargas elétricas, chamado de efeito corona. Para gerar o  $\text{O}_3$ , o  $\text{O}_2$  concentrado ou ar atmosférico é injetado através de pequenos tubos em um reator onde recebe descargas elétricas (DE SOUZA; BONILLA; DE SOUZA, 2010; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; LAGE FILHO, 2016; MARINHO et al., 2019).

O desafio da utilização do  $\text{O}_3$  está diretamente associado à sua aplicação, ou seja, desenvolver a forma de aplicação para elevar a transferência de massa de gás para o líquido e com isso aumentar a eficiência de oxidação com o menor consumo



de  $O_3$ . Avaliando os métodos estudados atualmente, os equipamentos com diferencial de pressão como os tubos de Venturi se apresentam promissores. Conforme sua construção, o tubo Venturi pode ser utilizado para realizar a injeção de fluidos líquidos ou gasosos por sucção. Este equipamento pode elevar a eficiência de transferência de massa, pois produz bolhas em um meio líquido, resultando em maior área superficial, com  $Re$  elevado e maior possibilidade de implosão das bolhas (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; GOURICH et al., 2005, 2007; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017; SAHARAN et al., 2013).

Para elevar a eficiência do tubo Venturi, é necessário que esteja interligado a um reator com uma configuração que favoreça a sua utilização. A busca pela melhor configuração de um reator de oxidação com injeção de  $O_3$  é uma etapa relevante para o aumento da eficiência deste processo. Os sistemas que utilizam este método são chamados de reatores com cavitação hidrodinâmica (R-HC), sendo esta, uma configuração que vem sendo abordada na literatura, e tem como objetivo gerar uma diferença de pressão. Reduzindo a pressão do líquido abaixo da pressão de vapor ocorre a redução e a implosão das bolhas em bolhas menores, ou seja, eleva-se a área superficial e o contato gás-líquido (RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017). Este sistema torna-se atrativo porque pode atingir o máximo de eficiência com o menor custo energético, quando comparados a outros sistemas já testados por outros autores (CAKO et al., 2020; INNOCENZI et al., 2018; RAJORIYA et al., 2018).

Alguns estudos apresentados na literatura consideram o  $O_3$  gerado pelo equipamento como consumido na reação (GORE et al., 2014; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017; SAHARAN et al., 2013), porém isso não é o consumo efetivo do  $O_3$  pela reação. Para o correto dimensionamento do processo de tratamento, quantificar o  $O_3$  reagido no sistema reacional é importante, uma vez que parte do  $O_3$  inserido no sistema pode ser degradado a  $O_2$ , ou ainda ser descartado na corrente gasosa de saída. Assim, encontra-se na literatura uma lacuna nos trabalhos quanto a quantificação efetiva do  $O_3$  consumido pela reação de degradação de corantes. Com base nesta lacuna existente na literatura, este trabalho buscou contribuir com uma metodologia para a quantificação efetiva do  $O_3$  na degradação de corantes têxteis. Este desafio abrange características de projeto dos reatores, que impõe limitações aos equipamentos de análises ou ainda estão desprovidos de sensores para monitoramento da concentração de  $O_3$ .

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um reator de cavitação hidrodinâmica para avaliar o consumo efetivo de  $O_3$  na degradação de Rodamina e Flavina de forma individual e combinada, monitorando a redução de cor, COT, DQO e de toxicidade.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um reator de cavitação hidrodinâmica para o processo de oxidação com ozônio;
- Estudar o reator de cavitação hidrodinâmica no processo de degradação de corantes têxteis;
- Determinar o comportamento da cinética de degradação da cor dos corantes têxteis;
- Determinar o comportamento da cinética de degradação da COT dos corantes;
- Verificar a redução da toxicidade dos corantes;
- Avaliar a influência do pH nas reações de oxidação dos corantes;
- Verificar o comportamento e a redução de DQO;
- Quantificar o  $O_3$  gerado e o efetivamente consumido no processo de descoloração e degradação dos corantes têxteis.

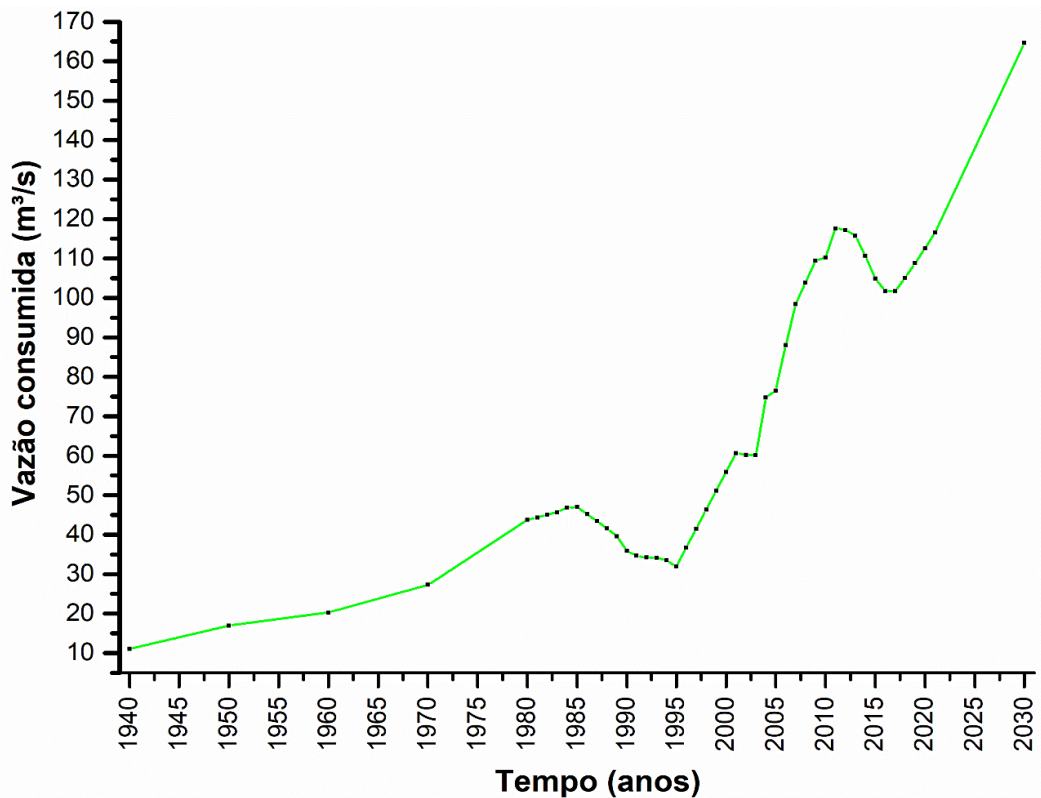
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ÁGUA

A água é um bem necessário para a vida e segundo a constituição brasileira de 1988 em vigor, define e estabelece que a água é um bem da União ou dos Estados, ressaltando que o seu aproveitamento econômico e social deve buscar a redução de desigualdades (MELO, 2008). O planeta terra apresenta um volume de água constante, atingindo 70% da superfície, entretanto 97% dessa água é salgada. A água doce pode ser encontrada em diferentes locais como em geleiras, calotas polares e regiões montanhosas, sendo equivalente a 68%. Os outros 29% estão associados a água subterrânea. O Brasil tem aproximadamente 12% de toda a água doce disponível do planeta e apenas 3% da população. Ressalta-se que as águas superficiais como rios e lagos, e a umidade do solo e de pântanos detém por volta de 3% em todo o planeta (“Embrapa Meio Ambiente,” 2021).

O consumo de água pelas indústrias brasileiras cresce continuamente com poucas oscilações ao longo dos anos, como mostra a Figura 1. As oscilações apresentadas pela Figura 1 são oriundas das instabilidades políticas e econômicas do Brasil e não por implantações de sistemas para reutilização ou redução de água. Além disso as previsões indicam que no ano de 2030 o consumo de água será em torno de 164 m<sup>3</sup>/s (ANA, 2022).

Figura 1: Consumo de água pelo setor industrial brasileiro.



Fonte: ("Agência Nacional de Águas," 2022)

## 2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

### 2.2.1 História da indústria têxtil no Brasil

O Brasil começou a ter contato com o setor têxtil através da produção de algodão por volta do século XVIII. Um alvará criado em 1750 proibia a manufatura têxtil no Brasil, sendo esta lei justificada pela monarquia como necessária para manter a população na agricultura e mineração, porém relatam-se a repressão de indústrias têxteis estatais portuguesas para controle de concorrência. Entretanto, com a chegada da família real Portuguesa ao Brasil em 1808, foi necessário revogar a lei para atender as necessidades da própria monarquia, da população portuguesa e brasileira, que foram impactadas pelo *Bloqueio Continental* decretado por Napoleão Bonaparte. Este "bloqueio" determinado por Bonaparte, eram sanções impostas aos países europeus, que não podiam comercializar produtos com os Ingleses, que perdurou até o ano de 1813 (LIMA; SANSON, 2008).

Poucas empresas surgiram com a chegada da família real, porém não atuaram no mercado por muito tempo por serem pequenas. A falta de apoio governamental e a crescente entrada de produtos importados não estimulavam o mercado nacional têxtil, que até aquele momento apresentava-se com características artesanais pelo déficit de tecnologia. Um exemplo de empresa que perdurou esse período de dificuldade foi a fábrica da província de Minas Gerais, que em meados de 1830 atingia produções anuais de aproximadamente 6 milhões de jardas (5,4 milhões de metros). Com a suspensão de impostos sobre a importação de máquinas e matérias primas no ano de 1846, o mercado nacional inicia a corrida têxtil, criando então as primeiras fábricas industrializadas, sendo as principais a de Santo Aleixo, no Rio de Janeiro e a de Todos os Santos, na Bahia (LIMA; SANSON, 2008).

Com o passar dos anos e com o desenvolvimento de novas tecnologias, o Brasil tornou-se um dos maiores mercados têxteis do mundo, estando entre os 5 maiores produtores no ano de 2021. No território nacional o Sul e Sudeste se destacam por sua produção, onde atingem cerca de 80 % da produção. É importante ressaltar que o Brasil é um país autossuficiente em algodão e possui a maior cadeia têxtil do ocidente, produzindo o próprio algodão, além de fibras, fiações e confecções (MELO, 2008).

### **2.2.2 Economia e produção**

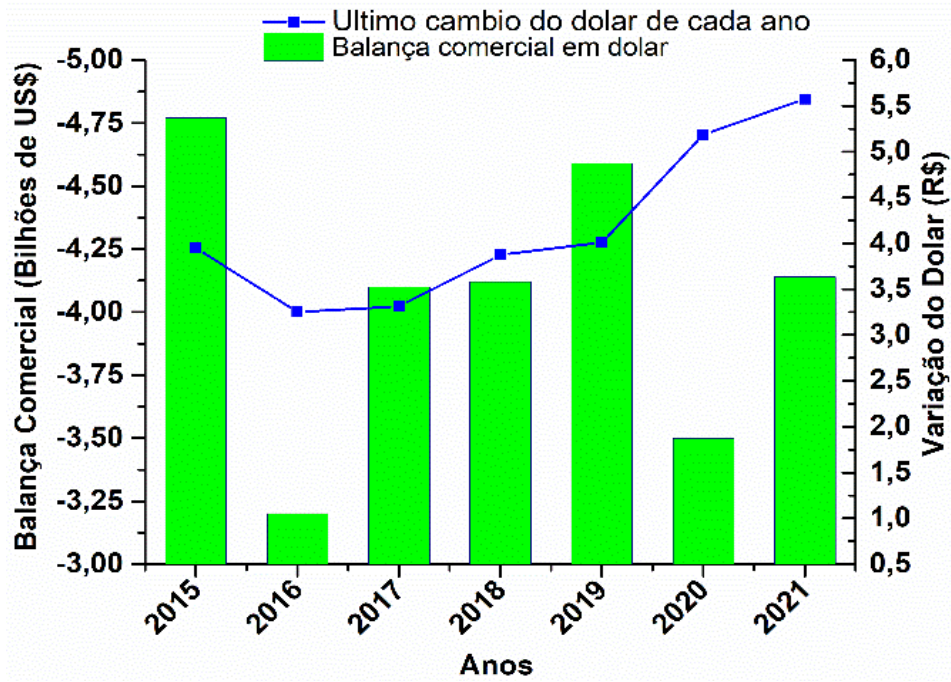
O setor têxtil brasileiro, como grande parte de outros setores industriais do país, precisa se reinventar constantemente para se manter competitivo diante do mercado mundial. Considerando o período após o ano de 1988, ocorreram inúmeros desafios para o setor, como a política de abertura comercial da economia que reduziu as alíquotas de produtos importados, a criação de leis ambientais mais rígidas, a elevação de cargas tributárias e a influência de políticas públicas que reduziram a capacidade de investir e receber investimentos externos (DE AQUINO, 2013; HIRATUKA; DE CASTRO GARCIA, 1995).

Em 1988 iniciou a nova constituição brasileira e com isso leis foram criadas e modificadas, principalmente na área econômica. Estas alterações impactaram o

mercado nacional e forçaram a evolução das indústrias, principalmente após a criação da política de abertura comercial nos anos 90. Esta política facilitou o acesso de produtos importados no país, entretanto, gerou concorrência com alguns produtos nacionais que tinham o custo de produção mais elevado, tornando-os mais caros no mercado interno (DE AQUINO, 2013; HIRATUKA; DE CASTRO GARCIA, 1995; MELO, 2008; SCHMIDT, 2021).

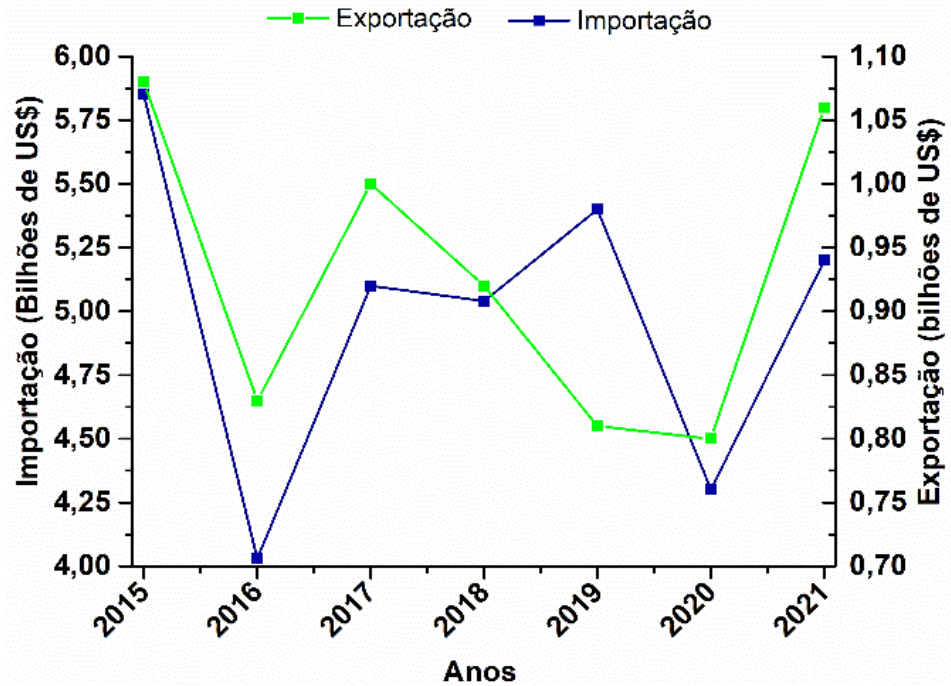
Existem fatores que avaliam o comportamento do consumo de produtos importados e exportados, o mais comum é a balança comercial que compara este comportamento através da subtração entre ambos, e determina o montante financeiro que tem como destino o mercado externo. Quando a balança comercial se eleva de forma positiva, ou seja, quando tem um superávit, entende-se que está entrando dinheiro externo no país, entretanto quando ela tende a valores negativos, ou seja, tem um déficit ocorre o oposto. A maioria dos países que apresentam a balança comercial positiva, são países normalmente desenvolvidos que exportam produtos tecnológicos, e os países emergentes como o Brasil frequentemente tem dificuldades de equilibrar a balança, deixando-a negativa, onde tem como principais produtos exportados os primários. A Figura 2 mostra a balança comercial da indústria têxtil dos últimos 7 anos e que compara com o câmbio do dólar anual para conversão na moeda brasileira, já a Figura 3 apresenta o faturamento das importações e exportações do mesmo período de produtos têxteis.

Figura 2: Balança comercial da indústria têxtil e câmbio do dólar.



Fonte:(ABIT, 2022)

Figura 3: Faturamento das exportações e importações.



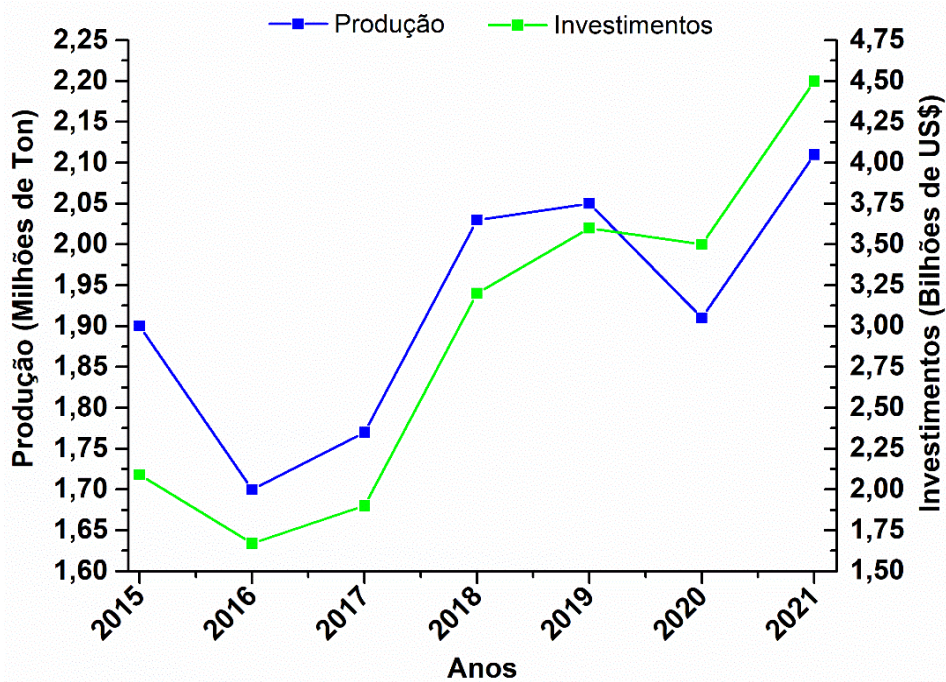
Fonte: (ABIT, 2022)

O setor têxtil faturou em 2021 em torno de 190 bilhões de reais, e foram investidos em 2021 aproximadamente 4,5 bilhões de reais, com a cooperação da mão de obra do setor, que equivale a 1,3 milhões de empregos diretos e 8 milhões de empregos indiretos. Contudo, as variações de mercado e as políticas econômicas impactaram o setor têxtil como de outros setores nos últimos anos, gerando variações significativas em investimentos, faturamento, na produção e principalmente na empregabilidade de pessoas.

A produção normalmente acompanha os investimentos realizados, seguindo uma proporcionalidade entre ambos, entretanto, avaliando os dados dos últimos 7 anos nota-se que em 2020 e 2021 ocorreu uma inversão entre os investimentos e a produção como mostra a Figura 4. Este comportamento é devido ao período pandêmico do SARS-CoV-2 (Corona Vírus), onde ocorreram investimentos públicos e privados para que as empresas mantivessem estáveis no mercado e que não demitissem seus funcionários. Essa informação pode ser comparada com os dados de 2015 e 2016, onde houve o decréscimo da produção e do investimento, devido à recessão que Brasil estava passando, e que não ocorreram investimentos externos para compensar.



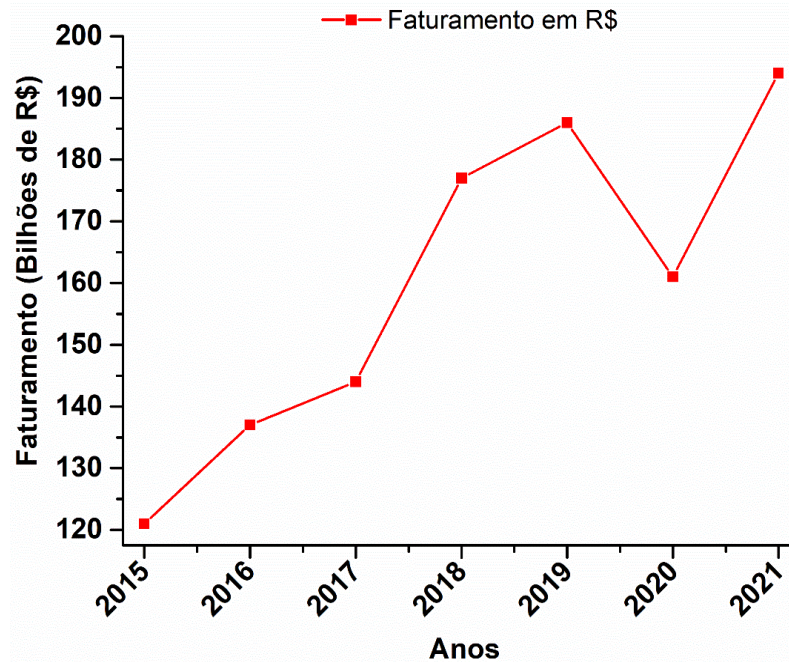
Figura 4: Produção e investimentos na indústria têxtil.



Fonte:(ABIT, 2022)

Estas oscilações afetaram além da produção o faturamento das empresas, como mostra a Figura 5. Em 2016 o setor têxtil iniciou a recuperação do faturamento que apresentava quedas consecutivas em 2014 de 4,8% e 2015 de 3,9% comparados aos anos anteriores. No ano de 2020 o setor apresentou queda significativa devido ao período pandêmico, entretanto, no ano de 2021 ocorreu a elevação do faturamento por consequência da procura dos produtos não consumidos no ano anterior.

Figura 5: Faturamento do setor têxtil e confecção.



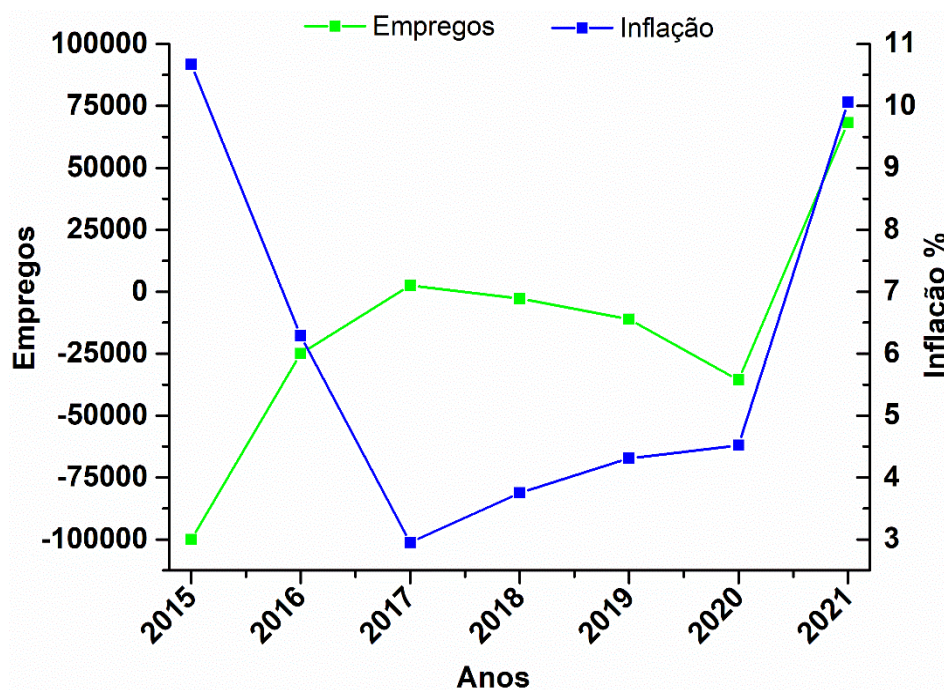
Fonte: (ABIT, 2022)

A instabilidade do mercado tem como consequência as variações significativas na inflação e conseqüentemente na geração de empregos. A inflação pode ser gerada por vários fatores, tais como, controle de preços, impressão de moedas, redução da credibilidade do país, demanda com pouca oferta e desequilíbrio das contas públicas. A elevação da inflação faz com que o mercado trabalhe de forma mais controlada, ou seja, reduz a produção para controle os gastos devido a variação contínua de preços, logo isso reduz a necessidade por mão de obra e eleva o índice de desemprego. Com o poder de compra menor, o consumidor realizará compras em quantidades menores e mais vezes ao longo do mês, principalmente de produtos essenciais como alimentos e combustíveis, logo isso gerará um custo maior nestes setores e elevará os preços dos produtos.

A Figura 6 apresenta o gráfico da inflação anual dos últimos 7 anos comparada a empregabilidade do setor têxtil pelo mesmo período. O gráfico apresenta dados relacionados em diferentes ocasiões, onde mostra a inflação em 10,65% em 2015 ocasionada pelo controle de preços nos anos anteriores, que ao ser reajustados reduziu o valor da moeda brasileira, além de elevar significativamente a taxa de desemprego. O outro ponto apresentado pelo gráfico refere-se a demandas que

ocorreram devido ao período pandêmico. Com as restrições e controles sanitários, reduziu-se o consumo de alguns produtos e com a reinicialização das atividades elevou-se a procura, fazendo com que as empresas tivessem dificuldades para atender o mercado, o que elevou os custos e conseqüentemente o valor do produto. A alta geração de emprego de forma repentina é o resultado da necessidade de produzir mais em menos tempo, todavia, este comportamento tende-se a reduzir no ano seguinte com a elevação da inflação caso não seja controlada.

Figura 6: Geração de emprego e inflação ao longo dos anos.



Fonte: (ABIT, 2022)

### 2.3 CORANTES

A história dos corantes caminha em paralelo com a da humanidade, onde os primeiros inscritos encontrados na China são de meados do ano 2500 AC. No ano de 715 AC em Roma, os romanos já apresentavam habilidades de tingimentos de Lã, utilizando corantes de origem natural. No Brasil, inúmeras áreas contendo a árvore denominada *Pau-Brasil* foram desmatadas no período de 1501 para a obtenção de

corantes pela corte Portuguesa. Estima-se que foram extraídas mais 2 milhões de árvores apenas no primeiro século de colonização para este fim. O registro histórico apresenta que o primeiro corante sintético foi criado apenas no ano de 1856 por William Henry Perkin, revolucionando o mercado de corantes e as suas aplicações (BRITO, 2004; ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Cerca de 10.000 corantes sintéticos são produzidos industrialmente, e aproximadamente 2.000 são disponibilizados para as indústrias têxteis, sendo que existem em torno de 700.000 colorações, que são revisadas pela *Society of Dyers and Colourists* e a *American Association of Textile Chemists and Colorists* e nomeadas pela *Colour Index* (C.I.). Os corantes são divididos de acordo com sua característica e cor, e que também apresentam em qual tipo de material tem melhor resultado (SCHMIDT; FILIPPI, 2021).

Existem inúmeros tipos de corantes, que são denominados a partir de seus grupos cromóforos. Entre eles tem-se os corantes azóicos, corantes antraquinônicos, indigóides e outros (VAN DER ZEE, 2002).

- Os corantes azóicos são constituídos por um grupamento  $-N=N-$ , que quando ligados as moléculas diferenciam-se em mono-azo, di-azo e poli-azo.
- Os corantes antraquinônicos têm em sua molécula um cromóforo carbonila  $>C=O$ , sobre um grupo quinônico. Neste caso a substituição do grupo quinônico é responsável pela cor apresentada.
- Os corantes indigóides tem sua formação baseada pelo grupo cromóforo que apresenta a formação de uma dupla ligação  $>C=C<$ , e em anilina.
- Existem outros tipos de corantes que possuem durabilidade e estabilidade mais fraca, sendo estes disponíveis como difenilmetano e trifenilmetano.

Os corantes podem ser classificados ainda em diferentes classes, onde são denominados pelo tipo de fixação têxtil, que independe da estrutura cromófora (SCHMIDT; FILIPPI, 2021; VAN DER ZEE, 2002).

- Os **corantes reativos**, apresentam um grupo cromóforo com a função antraquinona e azo, além de grupos reativos clorotriazilina e sulfatoetilsulfonila.

- Os **corantes diretos** contêm um grupo azo, podendo ser diazo, triazo, entre outros. Sua constituição pode apresentar ainda compostos pré-transformados em complexos metálicos.
- Os **corantes pré-metalizados** contêm grupos de carboxila ou hidroxila ligados na posição orto do cromóforo azo o que permite a geração de complexos com íons metálicos.
- Os **corantes básicos** são da classe dos azóicos, difenilmetano e trifenilmetano, apresentando moléculas com sais orgânicos com origem nos grupos amino  $-NH_2$  ou  $=NH$ .
- Os **corantes ácidos** fazem parte dos aniônicos que apresentam de um a três grupos sulfônicos  $-SO_3Na$  ou ainda de carboxilatos  $-COONa$ . Além de apresentar solubilidade elevada, ele caracteriza-se por ter grupos azo como a antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, desta forma elevando a gama de cores geradas.
- Os **corantes de enxofre** têm baixa solubilidade, alta toxicidade e precisam ser reduzidos para solubilizar-se e atuar no tingimento. Após o processo podem ser oxidados para tornar-se insolúvel e por fim separá-lo do meio.
- Os **corantes à cuba** apresentam características baseadas em tioindigóides e antraquinóides, sendo necessário reduzi-los a diotionito para elevar a solubilidade.
- Os **corantes dispersos** são insolúveis em água e sua aplicação é voltada para fibras sintéticas e celulósicas por suspensão, sendo sua coloração formada através de substâncias formadas sobre a fibra.
- Os **corantes branqueadores** são utilizados como corante branco ou alvejante, apresentando, portanto, grupos carboxílicos, etilênicos ou azometino.

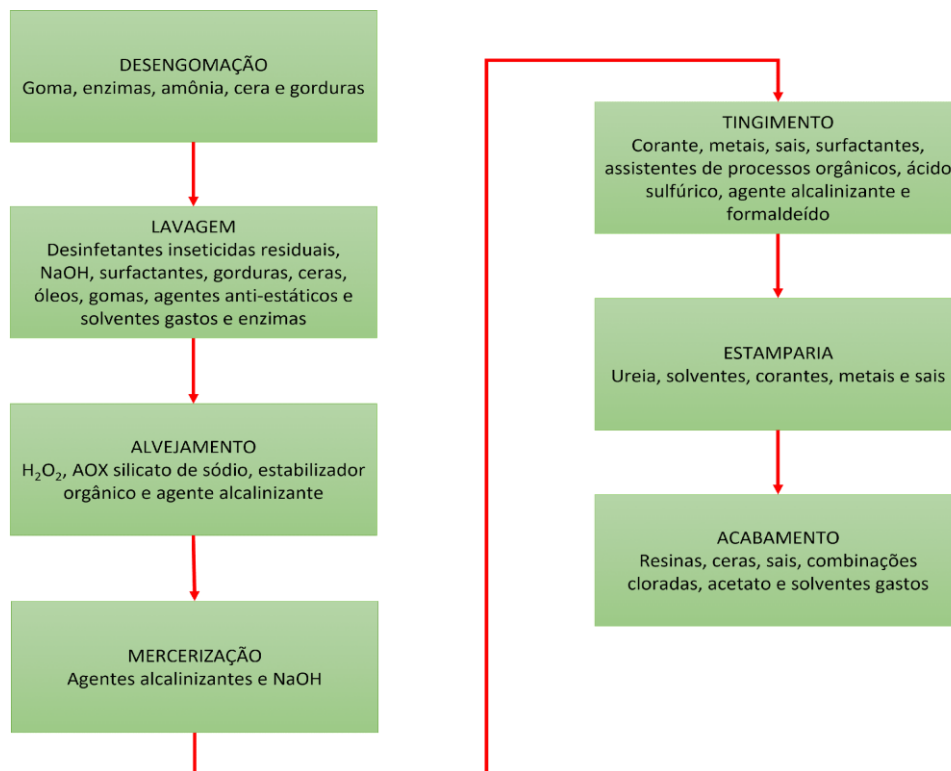
## 2.4 TINGIMENTOS

Para que ocorra o tingimento é necessário que os tecidos passem por alguns processos de tratamento para a remoção de impurezas. Após o pré-tratamento são realizados inúmeros processos dependendo das características dos tecidos, da disponibilidade do corante e das propriedades de fixação. Estes processos

apresentam ainda mecanismos diversificados como os tipos de ligação e as forças eletrostáticas, Van der Waals e de indução (SCHMIDT, 2021).

A Figura 7 apresenta os processos que os tecidos passam até seu acabamento, sendo que são utilizados uma gama de produtos químicos desde o pré-tratamento até o acabamento. Além da elevada quantidade de compostos químicos, os processos de pré e pós-tratamentos dos tecidos utilizam aproximadamente 100 L de água por kg de tecido (SILVA, 2006).

Figura 7: Processos de tratamento do tecido.



Fonte: Adaptado de (SILVA, 2006)

## 2.5 EFLUENTE TÊXTIL

As indústrias têxteis são responsáveis pela geração de grandes volumes de efluentes com características recalcitrantes, além de sua composição complexa e cores variáveis. Isso acontece devido a vasta gama de compostos químicos utilizados

em seus processos. Estes produtos dificultam o tratamento e elevam o poder recalitrante, que reduz eficiência nos tratamentos biológicos e aumenta a toxicidade crônica. As dificuldades são impulsionadas ainda pela variação do pH, a formação de organoclorados, a presença de metais e fibras (ARAUJO; YOKOYAMA, 2006; MELO, 2008; PIZATO et al., 2017; SILVA, 2006).

Entre todos os processos, o tingimento é o responsável pela coloração do efluente, isso ocorre devido à alta solubilidade dos corantes em água. Além disso, o tratamento do efluente é dificultado ainda pelas mudanças constantes de produtos e variações de tingimentos, que operam de acordo com a demanda, o que altera constantemente a composição e o comportamento do efluente (BEAK; JAGBEMI; KIM, 2009; DE SOUZA; BONILLA; DE SOUZA, 2010; INNOCENZI et al., 2018; MELO, 2008).

O tratamento de efluentes têxteis, parte da separação dos sólidos grosseiros e vai para o tanque de equalização. Após equalizado ele é direcionado continuamente para o processo físico e químico, que utiliza coagulantes para correção de carga, NaOH para controle do pH e o polímero para aglomeração dos sólidos, que podem ser decantados ou filtrados. Em seguida o efluente é direcionado para o processo biológico para a redução de compostos orgânicos, cor e toxicidade. Por fim ele pode ou não passar por um processo de polimento para a remoção de cor, através da utilização de descolorantes para posteriormente ser despejado no meio ambiente. A Tabela 1 mostra alguns compostos que caracterizam os efluentes (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004; ARAUJO; YOKOYAMA, 2006; HASSEMER, 2006).

Tabela 1: Compostos presentes no efluente têxtil

| <b>PROCESSO</b>   | <b>COMPOSTOS</b>      |
|---|-----------------------|
| Processamento das Fibras  | Sólidos sedimentáveis |
| Metais com origem das fibras, dos corantes e de impurezas químicas. | Cobre                 |
|   | Cádmio                |
|   | Cromo                 |
|   | Níquel                |
|   | Chumbo                |
| Matéria orgânica recalcitrante                                      | Zinco                 |
|   | Surfactantes          |
|   | Agentes isolantes     |
|   | Agentes dispersantes  |
|   | Solventes             |
| Agentes clorados  | Corantes              |
|   | AOX                   |
| Fixação dos corantes  | Sais metálicos        |

Fonte: (HASSEMER, 2006; SCHMIDT, 2021)

A busca por processos mais sustentáveis com base no meio ambiente e no custo é contínua, e isso pode ser avaliado pela quantidade de trabalhos científicos publicados que envolvem este tema. Estes estudos mostram inúmeras metodologias que ainda são pouco utilizadas, mas que no futuro podem ser aplicadas e elevar a qualidade do efluente e reduzir os impactos ambientais. Na grande maioria estes estudos apresentam formas de complementação para os processos convencionais, onde são apresentados, processos eletrolíticos, adsorção e separação por membranas. Neste caminho é apresentado também os POA's, que apresentam um grande potencial por não gerar resíduos, além de reduzir a quantidade de produtos químicos nos processos de tratamento de efluentes. Existem diferentes métodos para a aplicação do POA, podendo ser realizados por reagentes de Fenton, Foto-Fenton, Fotocatálise, processo com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e ozonização (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004; ARAUJO; YOKOYAMA, 2006; HASSEMER, 2006; MELO, 2008; MORAIS, 2005).

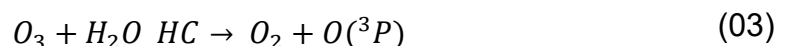
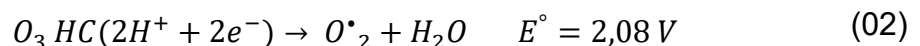
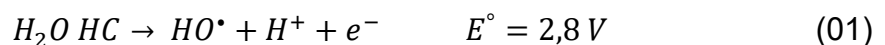
## 2.6 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

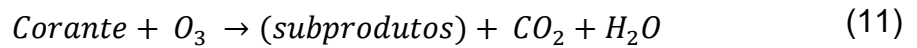
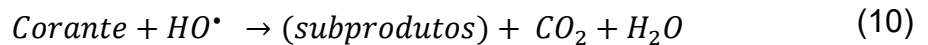
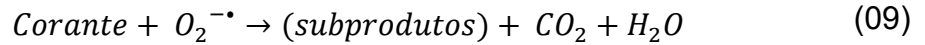
Os POA's apresentam um alto poder de oxidação e geração de radicais livres. Este processo é estudado a muitos anos e têm como objetivo, a geração de radicais OH• (*hidroxilas*) e O• (*superóxidos*) para oxidar compostos orgânicos complexos e



metais dissolvidos. Esta técnica acelera a decomposição dos compostos orgânicos, deixando-os atóxicos, além de reduzir compostos recalcitrantes. Os POA's podem ser aplicados ainda para a remoção de metais dissolvidos, oxidando-o e deixando-o em suspensão para que seja removido por métodos físicos como filtração ou decantação. A busca por processos mais sustentáveis e eficientes é crescente, e a oxidação avançada é promissora para que sejam alcançados os objetivos no tratamento de água e efluentes (CHU et al., 2008; DE SOUZA; BONILLA; DE SOUZA, 2010; FIOREZE et al., 2014; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; LOPES DE MORAIS; ZAMORA, 2005; MARINHO et al., 2019; PAŹDZIOR et al., 2017; REGINA et al., 2004).

A aplicação de processos oxidativos para a degradação de corantes têxteis, através de radicais  $\text{OH}\bullet$  e  $\text{O}\bullet$  podem seguir basicamente dois mecanismos, o direto ou indireto. Estes mecanismos são determinados pelas condições do meio, ou seja, pelo pH e principalmente pelo tipo de molécula do corante. Através da ozonização as rotas podem seguir a reações diretas que agem através de reações de cicloadição ou por reações eletrofílicas, onde ocorrem a partir da utilização de oxigênio atômico  $\text{O}\bullet$ . Já para as reações indiretas podem ser formadas a partir da decomposição do  $\text{O}_3$  na água formando radicais hidroxila  $\text{OH}\bullet$ , desta forma a reação indireta consegue formar radicais com um maior potencial de oxidação do que apenas  $\text{O}\bullet$  como mostra as Equações 01-11 (CAKO et al., 2020; CARDOSO; BESSEGATO; BOLDRIN ZANONI, 2016; GAO et al., 2022; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; MATHON et al., 2021; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017; REGINA et al., 2004).





Para entender o quão forte é o potencial de oxidação, a Tabela 2 apresenta o potencial de oxidação de alguns compostos individualmente. Entretanto, pode-se elevar ainda mais o poder de oxidação quando se combina esses agentes, ou adiciona-se métodos como por exemplo a Fotocatálise, Foto-Fenton, Fenton etc.

Tabela 2: Potencial de oxidação.

| Oxidante                           | Potencial de oxidação (V) |
|------------------------------------|---------------------------|
| Flúor                              | 3,06                      |
| Radical hidroxila ( $\bullet OH$ ) | 2,80                      |
| Oxigênio atômico                   | 2,42                      |
| Ozônio                             | 2,07                      |
| Peróxido de hidrogênio             | 1,77                      |
| Radical Peroxila ( $\bullet OOH$ ) | 1,70                      |
| Íon Permanganato                   | 1,67                      |
| Dióxido de Cloro                   | 1,50                      |
| Cloro                              | 1,36                      |
| Oxigênio                           | 1,23                      |

Fonte: adaptado de (MORAIS, 2005)

Quando se combina compostos com potencial oxidativo, eleva-se o poder de oxidação, sendo que estas combinações podem ser homogêneas ou heterogêneas. Assim quanto maior a quantidade de radicais livres menor será o tempo de oxidação do efluente. A Tabela 3 apresenta as principais combinações realizadas atualmente (MIGUEL, 2010).

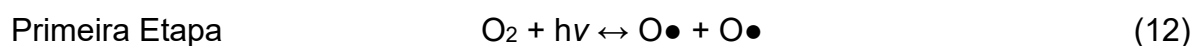
Tabela 3: Principais combinações realizadas.

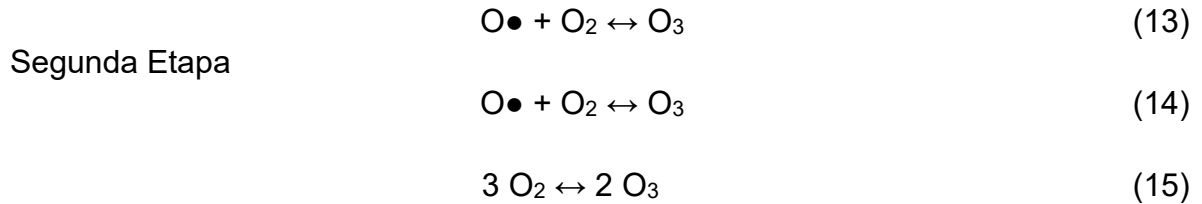
| <b>Processo</b> | <b>Homogêneo</b>                                  | <b>Heterogêneo</b>   |
|-----------------|---|--|
| Com Irradiação  | O <sub>3</sub> /UV                                | Fotocatálise Heterogênea<br>(TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV) |
|                 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                 |  |
|                 | O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV |  |
|                 | Foto-Fenton                                       |  |
| Sem irradiação  | O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>                   | O <sub>3</sub> /Catalisador  |
|                 | O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>     |  |
|                 | Reagente de Fenton                                |  |

Fonte: adaptado de (MIGUEL, 2010)

## 2.5 OZÔNIO

O O<sub>3</sub> é gás conhecido como trioxigênio segundo a nomenclatura da IUPAC, sendo alótropo triatômico do oxigênio. O O<sub>3</sub> encontra-se naturalmente em maior concentração na estratosfera e na troposfera 10 e 50 km da superfície da terra, mas está presente no ar em baixa concentração, devido as mesmas questões anteriores, mas também por ser gerada através da combustão e outros processos industriais. A formação do O<sub>3</sub> na estratosfera e troposfera ocorre pelo processo fotoquímico, e necessita de duas etapas. Na primeira ocorre a redução do O<sub>2</sub> e oxigênio elementar, através da luz ultravioleta em um comprimento de onda próximo a 240 nm. A segunda etapa da reação é instantânea, devido à ligação do átomo de O• atômico a molécula de O<sub>2</sub> formando o O<sub>3</sub>. As Equações 12-15 apresentam as etapas de reações para a geração do O<sub>3</sub> através da luz ultravioleta (MANFIOLETTI et al., 2016; VENKATESH; VENKATESH; QUAFF, 2017; YIPING; QUANLIANG; LINGXIAO, 2012).

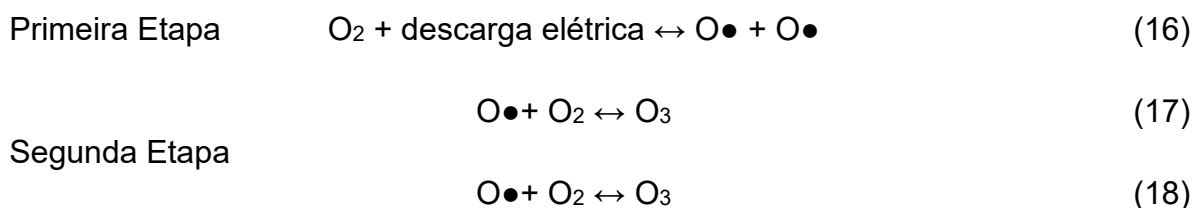




O  $O_3$  tem seu tempo de vida de aproximadamente 3800 segundos no ar de 78 min em água ultrapura. Devido a sua alta reatividade, o  $O_3$  pode ser consumido rapidamente dependendo dos fatores e condições do ambiente que está, e com isso sua decomposição pode ser acelerada ou reduzida (GOMES, 2015; LAGE FILHO, 2016; LIU et al., 2022; MUNIYASAMY et al., 2020; PRIYADARSHINI et al., 2022; UNSAL; YESILTEPE; CUCI, 2014).

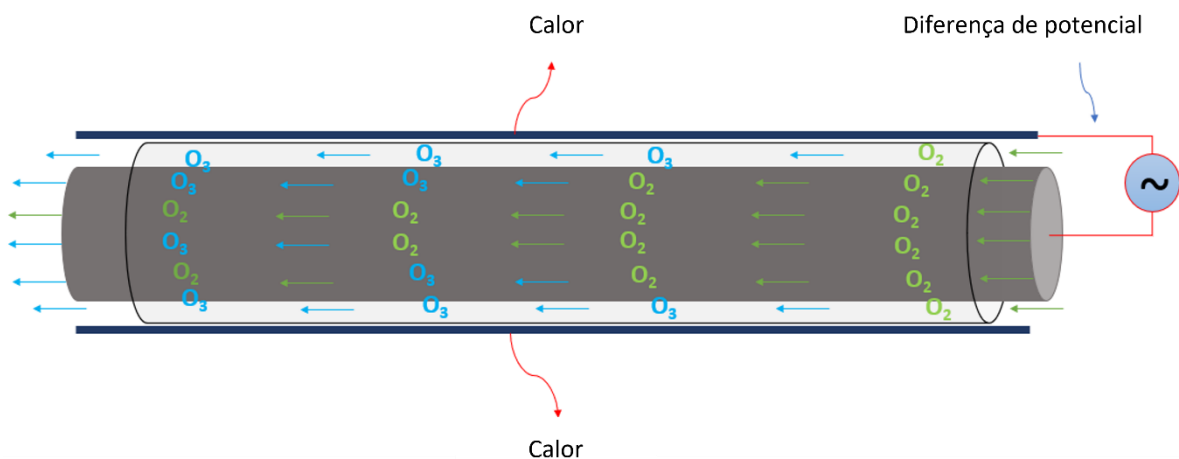
A geração do  $O_3$  pode ser realizada por diferentes formas, como a partir de técnicas eletroquímicas, onde utiliza-se soluções aquosas e eletrodos, a própria luz ultravioleta, porém artificial e descargas elétricas. Avaliando o método eletroquímicos, existe a dificuldade de dimensionar e encontrar materiais para utilizar como eletrodos e eletrólitos, além da dificuldade de elevação de escala. O processo de geração por radiação ultravioleta apresenta dificuldades semelhantes ao eletroquímico, e ainda pela quantidade de lâmpadas que seriam necessárias. O processo por descarga elétrica com uma fonte de  $O_2$  é o que apresenta atualmente a maior viabilidade técnica, pois pode produzir quantidades de  $O_3$  superiores aos processos anteriores com o menor custo operacional (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2010; LAGE FILHO, 2016; YIPING; QUANLIANG; LINGXIAO, 2012).

As reações de geração de  $O_3$  por descarga elétrica ocorre de forma semelhante as descargas elétricas naturais dos raios. As Equações 16-18 apresentam as reações de geração do  $O_3$  através de descargas elétricas.



Os sistemas de geração de  $O_3$  industriais são produzidos a partir da concepção do efeito corona, ou seja, ele produz o  $O_3$  através de descargas elétricas. Estes sistemas utilizam o  $O_2$  concentrado ou ar atmosférico como matéria prima, sendo injetado através de tubos isolados eletricamente, onde receberá descargas elétricas. Quanto maior a concentração de  $O_2$  no ar inserido no gerador, maior será a eficiência na conversão em  $O_3$ . Desta forma estes equipamentos seguem as etapas de reação conforme mostram as Equações 16-18. A Figura 8 mostra uma ilustração de um reator de geração de  $O_3$  por efeito corona (GOMES et al., 2019; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; LAGE FILHO, 2016).

Figura 8: Sistema de geração de  $O_3$  por efeito corona.



Fonte: Adaptado de (LAGE FILHO, 2016)

As propriedades físicas e químicas do  $O_3$  são apresentadas pela Tabela 4. Devido à sua instabilidade, o  $O_3$  não pode ser armazenado, e por esse motivo é necessário que sua geração seja próxima ao local de aplicação. A aplicação do  $O_3$  pode se estender para inúmeros processos industriais além da aplicação em efluentes como para a desinfecção de água e materiais, remoção de odores de origem orgânica na forma gasosa, oxidação de metais pesados dissolvidos em água, na oxidação de HPA's em solos e efluentes e higienização de alimentos.

Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do O<sub>3</sub>.

| <b>Propriedades Físico-Químicas</b>                   | <b>Valor</b>                 |
|---|------------------------------|
| Massa molar   | 47,998 g.mol <sup>-1</sup>   |
| Ponto de Fusão  | -192 °C                      |
| Ponto de Ebulição                                     | -111,9 °C                    |
| Temperatura Crítica                                   | -12,1 °C                     |
| Pressão Crítica                                       | 5,46 MPa                     |
| Entalpia do O <sub>3</sub> a partir do O <sub>2</sub> | 142,12 kJ/mol O <sub>3</sub> |

Fonte: (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010)

## 2.6 SISTEMA DE OXIDAÇÃO POR CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

A busca pela melhor configuração de um reator de oxidação com injeção de O<sub>3</sub> é uma etapa relevante para o aumento da eficiência nos processos. Os reatores integrados com um sistema de cavitação hidrodinâmica (R-HC) apresentam-se promissores e vêm sendo abordados na literatura continuamente. Sua função tem como objetivo promover uma diferença de pressão, ou seja, reduzir a pressão do líquido abaixo da pressão de vapor para que as bolhas de gás implodam assim que entram no sistema (RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017).

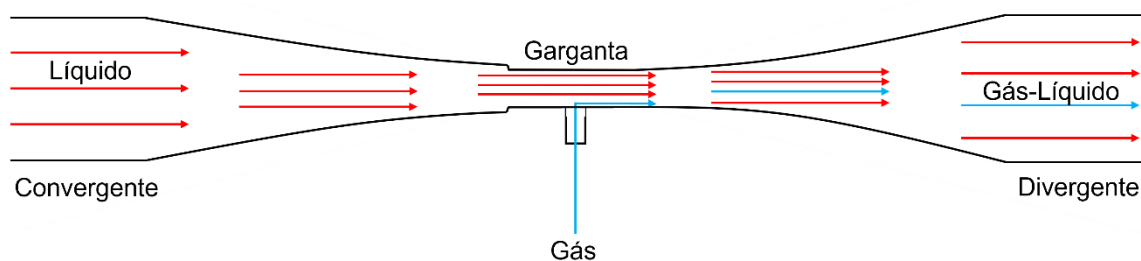
É apresentado na literatura diferentes tipos de reatores, entretanto, os mais comuns são os que operam por geração de bolhas e microbolhas. Entende-se que este método apresenta um menor consumo energético por não precisar de motores, entretanto, precisará de compressores de alta performance para distribuir e vencer a resistência da coluna de líquidos. Além disso, grande parte desses reatores apresentam perdas de O<sub>3</sub> consideráveis, devido ao rompimento das bolhas apenas na superfície do líquido. Este comportamento pode acarretar diferentes problemas, como a necessidade de equipamentos de geração de O<sub>3</sub> maiores, descarte excessivo de O<sub>3</sub> no meio ambiente e elevação de custos.

Para que o R-HC opere de forma correta é necessário adicionar um sistema de transferência de massa gás-líquido. A aplicação do O<sub>3</sub> deve ser realizada de forma com que possa garantir a utilização máxima do gás na reação, sem que ocorra descartes excessivos e que tenha o menor custo. O R-HC tem em sua concepção a

utilização de um tubo de Venturi, com a finalidade de realizar a transferência de massa gás-líquido. Alguns autores apresentam diferentes conformações de R-HC, utilizando diferentes tubos de Venturi para elevar a transferência de  $O_3$  (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; GOURICH et al., 2005, 2007; MANFIOLETTI et al., 2016; RAJORIYA et al., 2018; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017).

O tubo Venturi foi criado por Clemmens Herschel, no ano de 1881 e leva o sobrenome do filósofo italiano Giovanni Batista Venturi, conhecido por ser um dos primeiros hidráulicos a utilizar tubos divergentes. Devido ao diferencial de pressão, os tubos de Venturi são utilizados na realização de medidas de pressão e vazão. Conforme sua a construção, o tubo Venturi pode ser utilizado para realizar a injeção de fluidos líquidos ou gasosos por sucção. Este equipamento pode elevar a eficiência de transferência de massa, pois produz microbolhas em um meio líquido resultando em maior área superficial, com  $Re$  elevado e maior possibilidade de implosão das bolhas. A inserção do gás ocorre entre a seção divergente e convergente, chamada de garganta, onde seu diâmetro influencia diretamente nas características de pressão, vazão e sucção. A Figura 9 apresenta a ilustração de um tubo Venturi (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; GOURICH et al., 2005, 2007; IBARS, 2004; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017; SAHARAN et al., 2013).

Figura 9: Ilustração de um tubo Venturi.



Fonte: Adaptado de (IBARS, 2004)

O nome cavitação é dado ao fenômeno físico de vaporização de um líquido, que consiste na formação de bolhas de vapor pela redução da pressão durante seu movimento. Segundo a literatura existe uma condição otimizada para estas cavitações, onde calcula-se o número de cavitações ( $Cv$ ) através das dimensões do Venturi, da pressão de operação do R-HC e da pressão de vapor da água na

temperatura de trabalho, conforme mostra a Equação 19. É apresentado que o número de cavitações deve ser menor que 1, para que tenham resultados satisfatórios, porém ocorrem casos em que o ( $Cv$ ) é maior. Esse comportamento está vinculado à quantidade de sólidos em suspensão e materiais pouco solúveis. Relata-se ainda que para ( $Cv$ ) entre 0,1 e 0,2 a degradação de corantes se eleva, entretanto é necessário utilizar um Venturi onde a garganta apresente um menor orifício e conseqüentemente maior pressão de operação (INNOCENZI et al., 2018; RAJORIYA et al., 2018; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017; SAHARAN; BADVE; PANDIT, 2011; WANG et al., 2020).

$$Cv = \frac{P2 - Pv}{\frac{1}{2}\rho V^2} \quad (19)$$

## 2.7 PARÂMETROS CINÉTICOS

A cinética química faz parte da ciência que estuda a velocidade das reações, sendo que a determinação dos parâmetros é de grande importância para entender as transformações moleculares envolvidas nos processos químicos. As reações podem ser influenciadas por inúmeros fatores, mas principalmente pela temperatura e pressão. Por isso a termodinâmica é incluída nas avaliações cinéticas, sendo importante para entender as variações energéticas oriundas da própria reação, ou de origem externa (KANNAUJIYA et al., 2021; MUNIYASAMY et al., 2020; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017).

Por meio da análise cinética é possível obter a velocidades e a ordem das reações e com isso dimensionar reatores e regimes de operação. Existem diferentes métodos matemáticos e de processos para obter as informações cinéticas. Portanto, podem ser utilizados matematicamente os métodos integrais, diferenciais, de otimização, não lineares etc. Avaliando o processo, os dados podem ser obtidos com reatores contínuos ou em batelada (FOGLER, 2012; LEVENSPIEL, 2000).



## 2.8 ANÁLISES QUÍMICAS

### 2.8.1 Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total (COT) mede a quantidade de carbono orgânico dissolvido em água ou na composição do solo. A obtenção da quantidade de COT é necessária para determinar a mineralização que ocorreu no meio após um tratamento, e avaliar as transformações em compostos menos complexos, além da geração de água e CO<sub>2</sub>.

Existem diferentes métodos para avaliar o COT, entretanto, o mais comum utiliza analisadores de COT por oxidação catalítica de combustão com temperatura aproximada a 680°C. Este método utiliza a detecção por acidificação e aspensão, fornecendo dados de carbono total (*CT*) e carbono inorgânico (*CI*), com a subtração entre ambos é obtido a quantidade de **COT**, conforme mostra a Equação 20 (CAKO et al., 2020; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017).

$$CT - CI = COT \quad (20)$$

### 2.8.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio - DQO é um parâmetro importante na avaliação de efluentes sanitários e industriais, sendo utilizado para caracterizar e determinar se os efluentes podem ser ou não despejados no meio aquático. A metodologia para a avaliação da de DQO é descrita no standard "*Methods for the Examination of Water and Wastewater*".

A DQO mede a quantidade de O<sub>2</sub> dissolvido (OD) consumido na oxidação de compostos orgânicos. Esta análise é realizada a partir da oxidação química da matéria orgânica contida no efluente, utilizando reagentes fortes como o ácido sulfúrico e o dicromato de potássio. Logo após a inserção dos reagentes é realizada a digestão, onde eleva-se a temperatura a 150 °C por 120 min, deixa-se resfriar e lê-se a absorbância em um espectrofotômetro em um comprimento de onda de 600 nm.

Posteriormente a absorvância é convertida em concentração  $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$  (DE SOUZA; BONILLA; DE SOUZA, 2010).

### 2.8.3 Toxicidade

A toxicidade é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de efluentes, principalmente quando utiliza-se inúmeros produtos nos processos industriais. No Brasil, o Conama 430 (atualizado no ano de 2011) apresenta os parâmetros químicos e físicos que devem ser avaliados para o despejo de águas residuais por atividade. Entre os parâmetros são apresentados a toxicidade aguda.

A toxicidade em águas residuais pode ser avaliada diferentes indicadores, entretanto o mais comum é um microcrustáceo conhecido por *Daphnia magna*. A realização dos testes de *Daphnia magna* ocorre através da exposição do microcrustáceo por um período de até 48 h no efluente, onde conta-se após este período a quantidade de imóveis ou móveis. O fator de toxicidade – FT não é calculável, mas é representado pelo fator de diluição FD que se dá pela diluição que não apresentou nenhuma morte, ou seja, a amostra é diluída até que não ocorra mais a morte. A tabela 5 mostra os fatores de diluições. Podem ser utilizados em análises de toxicidade também fotobactérias que apresentam luminescência após o ensaio ou as Artêmias que são crustáceos normalmente de ambientes salinos (ABNT NBR 12713, 2016; IMMICH; ULSON DE SOUZA; ULSON DE SOUZA, 2009; PUNZI et al., 2015).

Tabela 5: Tabela de preparo e diluições para o ensaio de Toxicidade.

| <b>Solução Teste %</b> | <b>Fator de Diluição - FD</b> | <b>Volume da amostra mL</b> | <b>Volume de água de diluição mL</b> | <b>Volume final mL</b> |
|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| 100                    | 1                             | 100                         | 0                                    | 100                    |
| 50                     | 2                             | 50                          | 50                                   | 100                    |
| 25                     | 4                             | 25                          | 75                                   | 100                    |
| 12,5                   | 8                             | 12,5                        | 87,5                                 | 100                    |
| 6,2                    | 16                            | 6,2                         | 93,8                                 | 100                    |
| 3,1                    | 32                            | 3,1                         | 96,9                                 | 100                    |

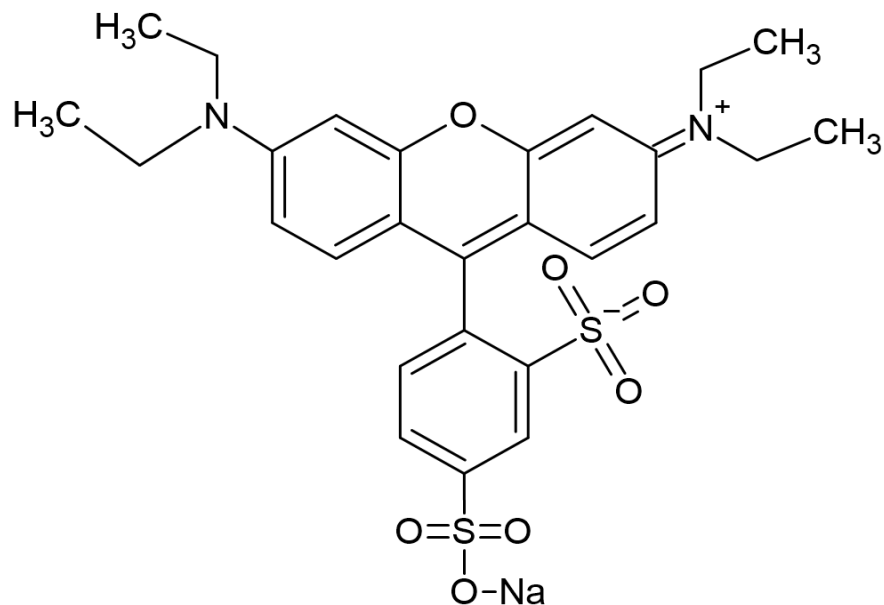
Fonte: ABNT - NBR 12713, 2016.

### 2.8.4 Corantes Rodamina e Flavina

Neste trabalho foram utilizados dois corantes a Rodamina B400% a Flavina 8G. Foram escolhidos estes dois corantes com base nos efluentes gerados nas indústrias têxteis do estado de Santa Catarina, que segundo o setor, são corantes que apresentam grande resistência ao tratamento de efluentes biológico, químico e físico.

A Rodamina B400% é conhecida também como *Acid red 52* e faz parte da família dos xantenos, tem massa molecular de 580,65 g/mol, fórmula molecular  $C_{27}H_{29}N_2NaO_7SO_2$  e sua estrutura molecular é apresentada pela Figura 10.

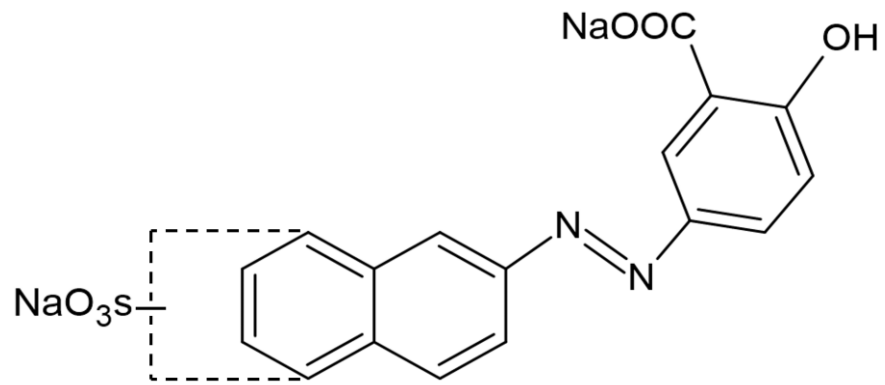
Figura 10: Estrutura molecular Rodamina B400% (*Acid red 52*).



Fonte: World Dye Variety, 2022

A Flavina 8G é conhecida também como *Acid yellow 184* e faz parte dos corantes azo, tem massa molecular de 416,32 g/mol, fórmula molecular  $C_{17}H_{10}N_2Na_2O_6S$  e sua estrutura molecular é apresentada pela Figura 11.

Figura 11: Estrutura molecular Flavina 8G (*Acid yellow 184*).



Fonte: World Dye Variety, 2022

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os corantes utilizados foram Rodamina B400% e Flavina 8G, ambos fornecidos pela TMX (Brasil). Os ensaios experimentais foram realizados em triplicata, sendo utilizado solução de corante dissolvido em água destilada. Para as análises de COT, todas as amostras coletadas foram filtradas em filtro de nylon de 0,45 µm. Para a correção do pH utilizou-se soluções de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M da marca Synth.

#### 3.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Através do estudo fatorial completo 2<sup>2</sup> + 3 três pontos centrais, que variaram o pH e as misturas entre os corantes, foram determinadas 7 condições de estudo. Na determinação destas condições foram levados em consideração os resultados obtidos da literatura, que apresentavam valores de pH variando de 2 a 10, sendo consideradas as condições ácidas e alcalinas (CAKO et al., 2020; GOMES; FERNANDES; SIMÕES, 2012; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017). As condições experimentais determinadas para este trabalho são apresentadas pela Tabela 6

Tabela 6: Condições experimentais determinadas

| <b>Condições</b> | <b>Rodamina %</b> | <b>Flavina %</b> | <b>Total %</b> | <b>pH</b> |
|------------------|-------------------|------------------|----------------|-----------|
| 1                | 100               | 0                | 100            | 9,0       |
| 2                | 100               | 0                | 100            | 4,0       |
| 3                | 0                 | 100              | 100            | 9,0       |
| 4                | 0                 | 100              | 100            | 4,0       |
| 5                | 75                | 25               | 100            | 6,5       |
| 6                | 50                | 50               | 100            | 6,5       |
| 7                | 25                | 75               | 100            | 6,5       |

Os ensaios seguiram duas metodologias, sendo uma para as análises de COT, DQO e toxicidade e outra para avaliar a cinética de remoção de cor. A

quantificação de  $O_3$  foi realizada nos dois estudos, contudo em cada estudo foi variado o tempo de reação, a concentração de  $O_3$  na entrada e a concentração dos corantes, porém mantendo a proporção mássica.

### 3.3 REATOR POR CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

#### 3.3.1 Escolha dos parâmetros de trabalho

Nos ensaios de oxidação do efluente têxtil com a aplicação de  $O_3$  foi utilizado o reator com sistema de cavitação hidrodinâmica (R-HC<sub>3</sub>), conforme mostra a Figura 12.

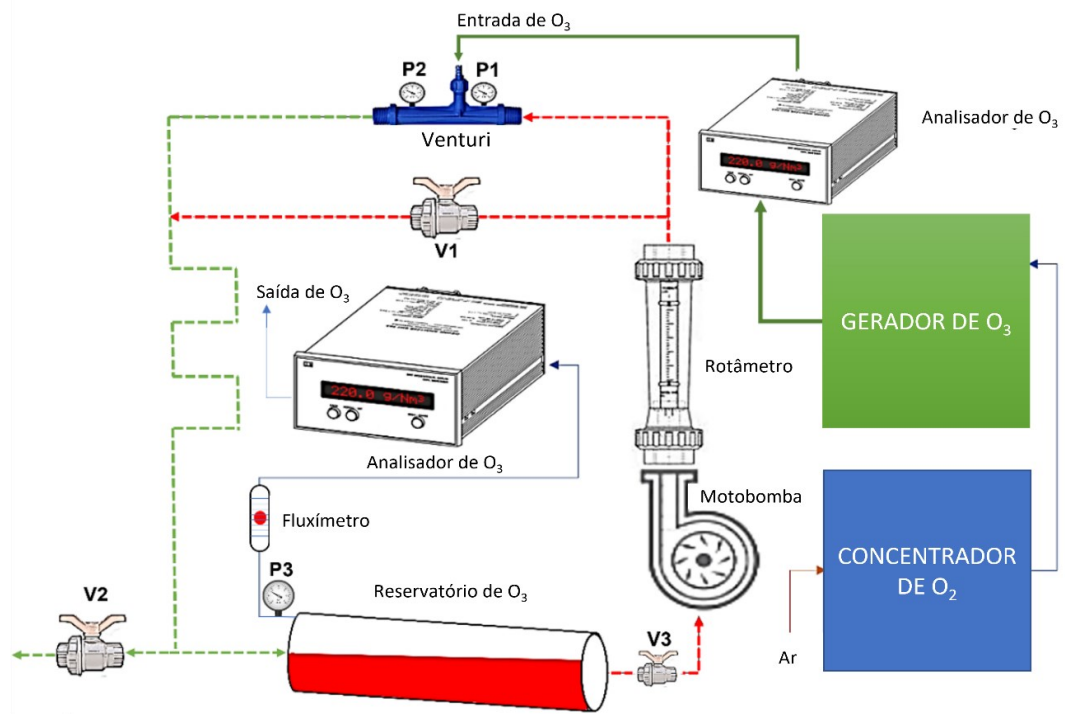
Figura 12: Sistema de cavitação hidrodinâmica utilizado R-HC<sub>3</sub>.



Fonte: Autor

A Figura 13 ilustra o R-HC<sub>3</sub> e apresenta os pontos onde foram coletados os dados de operação.

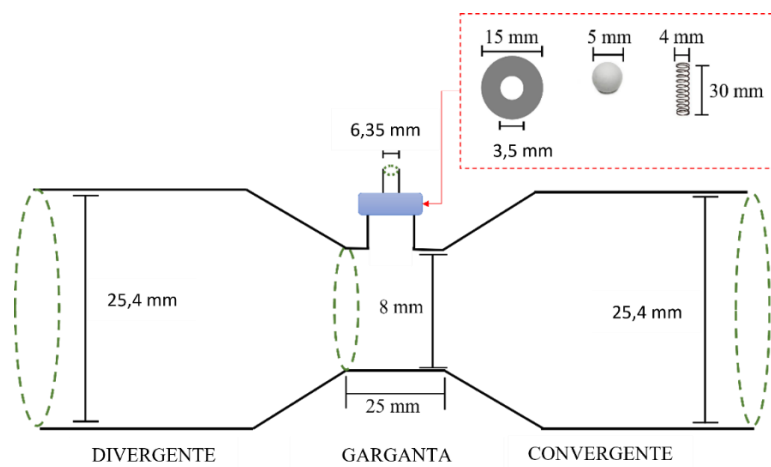
Figura 13: Ilustração do R-HC<sub>3</sub> com a descrição de cada ponto e equipamento.



Fonte: Autor

Este R-HC<sub>3</sub> opera em sistema batelada, com determinada vazão de reciclo e com um by-pass através do tubo Venturi, apresentado pela Figura 14.

Figura 14: Dimensões do gerador de vácuo (Venturi) utilizado.



Fonte: Autor

Este sistema de cavitação hidrodinâmica é constituído por um tanque cilíndrico inclinado com capacidade de 7 L; uma bomba de deslocamento positivo com potência de 0,183 kW, conectada a um medidor de vazão com faixa de medida entre 100-3000 L.h<sup>-1</sup>; uma válvula utilizada no controle da vazão (**V**<sub>3</sub>) e um tubo Venturi de garganta circular, utilizado para inserir o O<sub>3</sub> no sistema. No by-pass acrescentou-se uma válvula (**V**<sub>1</sub>) de controle de fluxo, para regular a vazão de sucção de O<sub>3</sub> tubo Venturi que foi fixado em 2 L.min<sup>-1</sup>. Após o tubo Venturi foram acrescentadas uma sequência de curvas de 90° para elevar a turbulência e aumentar o cisalhamento das bolhas contendo O<sub>3</sub>. Esta configuração do reator resultou em um aumento no comprimento equivalente do sistema de aproximadamente 22,3 m conforme mostra a Tabela 7. No reservatório de acrílico foi instalada na seção superior uma conexão para a coleta de amostras do gás residual, com um medidor de fluxo de gás e uma válvula (**V**<sub>2</sub>) para a coleta de amostras líquidas ao longo do tempo.

Tabela 7: Comprimento equivalente após a inserção do O<sub>3</sub> no R-HC<sub>3</sub>.

| Itens               | Diâmetro mm | Comprimento Equivalente (m) | Quantidade | Comprimento Equivalente (m) |
|---------------------|-------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|
| Joelho de 90°       | 32          | 1,5                         | 11         | 16,5                        |
| TÊ passagem direta  | 32          | 0,9                         | 3          | 2,7                         |
| TÊ passagem Lateral | 32          | 3,1                         | 1          | 3,1                         |

Fonte: Robert W. Fox, 2014.

A partir de estudos utilizando diferentes conformações de reatores, foi adicionado ao R-HC<sub>3</sub> manômetros antes e após o Venturi a fim de monitorar a pressão nestes pontos e assim obter o número adimensional de (*Cv*). Foi adicionada uma motobomba com um reservatório para elevar o volume de tratamento e facilitar a inserção da solução no R-HC<sub>3</sub>. Após a montagem foram realizados os testes para obter os dados de operação da unidade, tais como: a pressão, a vazão de sucção de O<sub>3</sub> e a vazão de reciclo.

O O<sub>3</sub> utilizado neste sistema de cavitação hidrodinâmica foi produzido por um equipamento da marca Brasil Ozônio®, modelo BRO3-PLUS 4.0, com capacidade de gerar de 1,0-21 g/h, apresentado pela Figura 15. O concentrador de O<sub>2</sub> utilizado é da



marca ONIX, com faixa de vazão de 1-8 L/min com concentração mássica de 96% de pureza, apresentado pela Figura 16. Somando a potência do concentrador com a do gerador é atingido 0,8 kW.

Figura 15: Gerador de Ozônio BRO3-PLUS 4.



Figura 16: Concentrador de Oxigênio Onix.



A concentração de  $O_3$  gerado pelo equipamento e de  $O_3$  residual (não reagido) foi determinado utilizando um analisador de concentração de  $O_3$  da marca (OZONE ANALYZER BMT 964 BT; BMT Messtechnik GmbH, Alemanha), mostrado na Figura 17. A vazão de entrada foi medida com um manômetro (GDH 200-14; GHM Messtechnik GmbH, Alemanha) com pressão constante de 20 Pa.

Figura 17: Analisador de Ozônio da BMT 964 BT.



A faixa de operação relatada pela literatura dos R-HC é de  $(Cv) \leq 1$ , para que tenham resultados satisfatórios, porém ocorrem casos de  $(Cv) \geq 1$ , devido a sólidos em suspensão e materiais pouco solúveis (CAKO et al., 2020; GORE et al., 2014; INNOCENZI et al., 2018; RAJORIYA et al., 2018; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017; SAHARAN; BADVE; PANDIT, 2011; WANG et al., 2020). Com base neste conceito dimensionou-se o R-HC<sub>3</sub> que atingisse valores de  $(Cv) \leq 1$ , sendo necessário considerar fatores importantes como a vazão de reciclo, a pressão a montante  $P_1$  e a jusante e  $P_2$  do Venturi, a pressão do reservatório  $P_3$ , a pressão de vapor  $P_v$ , o fluxo de sucção de O<sub>3</sub> e a temperatura (°C). Para obter os dados de  $(Cv)$  foi utilizada a Equação 19.

Visando obter a condição ótima de reciclo e operacionais do R-HC<sub>3</sub>, foram realizados ensaios sob diferentes vazões de reciclo. Elevando esta vazão observa-se um aumento nas pressões  $P_1$  e  $P_2$ , e isso fornece um aumento na vazão de sucção de O<sub>3</sub>. Ao reduzir a vazão de reciclo, observa-se resultados inversos nas pressões ( $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ ). Como o objetivo destes ensaios é de determinar as condições operacionais do R-HC<sub>3</sub> que forneça um  $(Cv) \leq 1$ , a partir destes ensaios, foram definidos os seguintes parâmetros: vazão de reciclo de 1,5 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, vazão de O<sub>2</sub> de 2 L.min<sup>-1</sup>, volume de solução de 7,0 L e as pressões  $P_1 = 0,5$  bar,  $P_2 = 0,33$  bar e  $P_3 = 0,12$  bar. Sob estas condições operacionais e utilizando a Equação 19, a unidade

experimental forneceu um valor adimensional de  $(Cv) = 0,87$ , sendo adotada esta condição em todos os ensaios experimentais.

### 3.4 AVALIAÇÃO CINÉTICA DA DESCOLORAÇÃO DA COR

Em todos os ensaios de descoloração o sistema R-HC<sub>3</sub> foi regulado para trabalhar com vazão de 2,0 L.min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> fornecendo uma concentração de O<sub>3</sub> de 23,0 g.m<sup>-3</sup>, resultando em uma vazão de 2,76 g O<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>. A vazão de O<sub>2</sub> foi determinada por meio da obtenção dos parâmetros de operação do R-HC<sub>3</sub>. Os ensaios tiveram tempo de duração de 50 s e com coleta de amostras a cada 10 s. A avaliação da redução de cor foi realizada em um espectrofotômetro de UV-visível da marca Shimadzu, modelo UV-1800 (RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017).

Para avaliar a descoloração dos corantes é necessário realizar primeiramente a varredura das soluções para determinar a maior faixa de absorção de luz. Os dois corantes utilizados neste trabalho foram avaliados, sendo de a Fv apresentou a maior faixa de absorção em 456 nm e a Rh apresentou a maior absorção em 563 nm.

### 3.5 AVALIAÇÃO CINÉTICA DE REDUÇÃO DE COT

Para realizar as análises cinéticas de redução de COT, o sistema de R-HC<sub>3</sub> foi regulado para trabalhar com a concentração de O<sub>3</sub> de 103,0 g.m<sup>-3</sup> com vazão de 2,0 L.min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>. Nesta configuração, o sistema de geração de O<sub>3</sub> pode fornecer a vazão de 12,36 g O<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>, operando com tempo total de oxidação de 4 min e com coleta de amostras em tempos mais espaçados. Deste modo o volume coletado de solução não ultrapassa os 10% do volume inicial. As amostras coletadas foram encaminhadas para a avaliação da redução de COT e para os ensaios de DQO que utilizaram o método 5220 disponível no Standard *“Methods for the Examination of Water and Wastewater”* e de toxicidade com *Daphnia magna* (PAŹDZIOR et al., 2017).

### 3.6 METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DE O<sub>3</sub>

A quantificação do O<sub>3</sub> reagido tem grande importância para tornar os processos de oxidação viáveis e principalmente para conhecer a quantidade real que é utilizada nas reações. Com este conceito o R-HC<sub>3</sub> foi projetado para direcionar os gases oriundos da reação para um analisador de O<sub>3</sub> e com isso quantificar o O<sub>3</sub> que não foi consumido no sistema.

Ao longo das reações de oxidação, dados instantâneos da entrada e da saída dos gases do sistema foram analisados para determinar a concentração de O<sub>3</sub>. Com estas informações foi possível determinar a quantidade de O<sub>3</sub> degradada no sistema na ausência de corantes, pela subtração da concentração de O<sub>3</sub> fornecido ao sistema e da quantidade de O<sub>3</sub> descartada na saída do reator. Sabendo que a água destilada pode dissolver uma fração de O<sub>3</sub> entre 1 e 2 ppm em CNTP e que o pH pode interferir nas condições de solubilidade de O<sub>3</sub>, foram realizados ensaios com água destilada com os pH's 4, 6,5 e 9, utilizando o sistema de R-HC<sub>3</sub>, para avaliar a quantidade de O<sub>3</sub> que seria descartado. A partir dos resultados obtidos pôde-se determinar o consumo O<sub>3</sub> devido à dissolução na água e pela degradação na própria condição operacional do sistema, na ausência de corantes. Com a subtração deste dado da concentração do O<sub>3</sub> residual obtida nas mesmas condições e na presença dos corantes, foi possível obter o consumo de O<sub>3</sub> exclusivamente para a degradação dos corantes.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DETERMINAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DO R-HC

A determinação da configuração do reator iniciou por um conceito mais simples apresentado pela Figura 18. Nesta configuração buscou-se trabalhar com um volume elevado de solução comparado com um frasco lavador e com baixa vazão de  $O_2$  para que ocorresse a menor geração de bolhas e conseqüentemente reduzisse as perdas do  $O_3$  na forma de gás. Outra vantagem de trabalhar com vazões baixas de  $O_2$  é que com isso pode-se elevar a concentração de  $O_3$  na solução gasosa, pois a velocidade do gás é menor e eleva o tempo de residência no gerador de  $O_3$ . Com a redução da quantidade de gás, diminui o excesso de bolhas contendo ( $O_3+O_2$ ) no sistema e o volume maior de solução consumiria rapidamente o  $O_3$  inserido. Este sistema R-HC<sub>1</sub> se apresentou eficiente, quando comparado ao sistema de bolhas apresentado pela Figura 19.

Figura 18: Reator R-HC<sub>1</sub>



Figura 19: Sistema de oxidação com bolhas de O<sub>3</sub>.

Comparando os sistemas apresentados nas Figuras 18 e 19, obteve-se uma significativa diferença no consumo do O<sub>3</sub> por litro de solução. Nesta primeira situação (Figura 19) levou-se em consideração que todo o O<sub>3</sub> gerado foi consumido, isso ocorreu porque o sistema apresentado não possibilitou a determinação da concentração residual do O<sub>3</sub>. Em uma primeira avaliação utilizou-se 10 L de uma solução com concentração de 200 ppm de Rodamina, para o processo de cavitação hidrodinâmica e 200 mL para o frasco lavador. Nestas condições, o sistema utilizando o frasco lavador consumiu 2,91 gO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> de solução para atingir 92% de redução de cor, enquanto o R-HC<sub>1</sub> utilizou 0,22 gO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> e atingiu 88% de remoção de cor. Mesmo apresentando uma redução no consumo de O<sub>3</sub> de aproximadamente 13 vezes, o sistema R-HC<sub>1</sub> não possibilitou quantificar o O<sub>3</sub> utilizado efetivamente para oxidar a Rodamina.

Com base nos resultados obtidos o sistema foi reavaliado e a configuração do R-HC<sub>1</sub> foi alterada para permitir quantificar o O<sub>3</sub> residual, desta forma foi criado o R-HC<sub>2</sub>. O novo modelo deste sistema é apresentado pelas Figuras 20 e 21 e buscou-se

trabalhar em um circuito fechado e com uma saída de  $O_3$  que possibilitasse a canalização dos gases residuais para posterior análise e quantificar do  $O_3$  residual. Além destes itens, foram acrescentados um medidor de fluxo de solução (rotômetro) e um coletor de amostras da solução para posterior análise e quantificação da concentração de corante. O sistema é basicamente constituído por com um tanque de acrílico posicionado na vertical com a inserção do  $O_3$  por uma extensão do duto na região central. O objetivo desta extensão é possibilitar a inserção das bolhas formadas no Venturi no interior da solução de corante. Neste sistema, a região superior do tanque de acrílico fornece um espaço vazio (*head space*) para o acúmulo dos gases residuais que a partir de uma conexão são direcionados ao analisador de  $O_3$ .

Figura 20: Reator R-HC<sub>2</sub> construído.



Figura 21: Segundo reator R-HC<sub>2</sub> construído e com solução.

Este sistema foi elaborado para trabalhar com um volume de solução menor quando comparado com o R-HC<sub>1</sub> apresentado pela Figura 18, ou seja, passou de 10 L para 5 L. Após a montagem do sistema, foram realizados os ensaios de oxidação, sendo possível quantificar o O<sub>3</sub> residual e monitorar a vazão de reciclo que se manteve constante em 1500 L. h<sup>-1</sup> durante todo o processo, mesmo após a coleta de amostras. Todavia, foi observado por meio dos resultados um comportamento atípico, uma vez que o consumo de O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> de solução foi superior ao modelo apresentado na Figura 18. Os resultados mostraram um consumo de 0,40 gO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> de solução para atingir 99% de redução de cor, ou seja, quase o dobro da quantidade de O<sub>3</sub> obtido na configuração da Figura 18.

Estes resultados demonstraram a importância de um fator que até então havia sido desprezado durante o processo de degradação do corante pelo O<sub>3</sub>, ou seja, a temperatura da solução. Os ensaios de degradação foram conduzidos por 20 min até se atingir mais de 90% de remoção de cor. Com uma vazão de reciclo constante ao



longo deste tempo, foi verificado um aquecimento do rotor da motobomba e por consequência a existência de troca térmica entre o rotor e a solução de corante, sendo observada uma temperatura próxima de 50 °C da solução ao final do processo. O aquecimento ocorria também no primeiro modelo de R-HC<sub>1</sub>, mas como o volume de solução era mais elevado e aberto, o calor se dissipava mais facilmente e não era perceptível o acréscimo tão acentuado na temperatura. Este fator gerava um outro problema: como o sistema era constituído em sua maior parte por PVC e não foi construído para trabalhar com temperaturas acima de 40 °C. A Temperatura afetou as conexões que vieram a apresentar deformações onde os anéis de Viton® executavam pressão para conter vazamentos.

Foram avaliadas duas soluções para resolver esse problema, a primeira seria a inserção de um trocador de calor para manter a temperatura entre 25 e 35 °C e a outra possibilidade seria reduzir o tempo de oxidação e consequentemente a concentração inicial da solução de corante. Avaliando a situação real de uma estação de tratamento de efluentes, onde não se dispõe de resfriamento dos efluentes devido aos custos energéticos, e pela complexibilidade de instalar sistema de troca térmica no protótipo, optou-se em trabalhar com concentrações menores. Contudo, também se optou em melhorar a conformação do R-HC<sub>2</sub> para gerar maior tempo de contato gás-líquido e adicionar manômetros para monitorar a pressão antes e após o Venturi para obter o número adimensional ( $Cv$ ). A partir destas observações foi definida a conformação do reator de cavitação hidrodinâmica (R-HC<sub>3</sub>) que seria utilizado, a Figura 12 apresenta o modelo utilizado nos ensaios de oxidação dos corantes individuais e combinados.

Para avaliar a efetividade do R-HC<sub>3</sub> apresentado na Figura 12, foram realizadas reações de degradação do corante Rodamina em concentrações de 7,5 mg.L<sup>-1</sup>, considerando a concentração de solução reduzida. A Tabela 8 apresenta a comparação entre os resultados obtidos para as diferentes configurações do R-HC, confirmando as informações e comprovando a maior eficiência deste último modelo construído.

Tabela 8: Comparação de efetividade entre os reatores construídos.

| <b>Reatores</b>   | <b>Tempo (min)</b> | <b>Volume de solução (L)</b> | <b>remoção de cor %</b> | <b>Rodamina (g)</b> | <b>O<sub>3</sub> (g)</b> | <b>g O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> de solução</b> |
|-------------------|--------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------------|--|
| Frasco            | 8,0                | 0,2                          | 92,0                    | 0,0400              | 0,144                    | 0,720  |
| R-HC <sub>1</sub> | 15,0               | 10,0                         | 88,0                    | 2,0000              | 2,200                    | 0,220  |
| R-HC <sub>2</sub> | 20,0               | 5,0                          | 99,0                    | 1,0000              | 2,016                    | 0,400  |
| R-HC <sub>3</sub> | 0,8                | 7,0                          | 99,0                    | 0,0525              | 0,035                    | 0,005  |

Ao longo do desenvolvimento do protótipo foi necessário alterar as conformações e conseqüentemente as variáveis de concentração de corante e tempo de oxidação para atingir modelos mais eficientes. Entretanto considerando as proporções de concentração, o modelo R-HC<sub>3</sub> apresentou a maior efetividade quando comparado com os outros modelos testados.

#### 4.2 CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DA COR

Um dos principais parâmetros avaliados na degradação de corantes é a cor e para que isso ocorra é necessário conhecer o comprimento de onda que absorve a maior faixa de luz. As curvas de varredura obtidas no espectrofotômetro de UV-visível com as bandas e os comprimentos de onda dos corantes utilizados, em diferentes diluições são apresentadas pelas Figuras 22-25.

Figura 22: Varredura da Rodamina e Flavina.

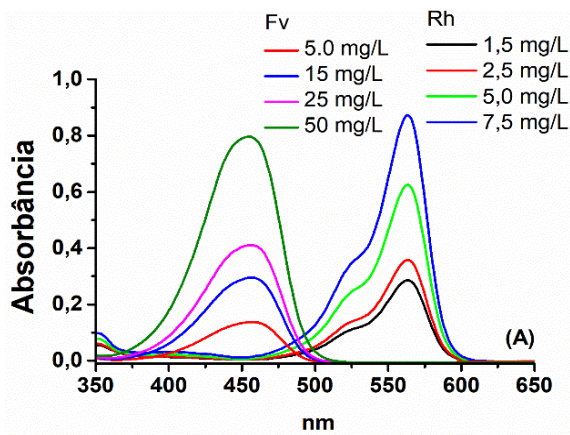


Figura 23: Varredura da combinação Fv:Rh - 1:1.

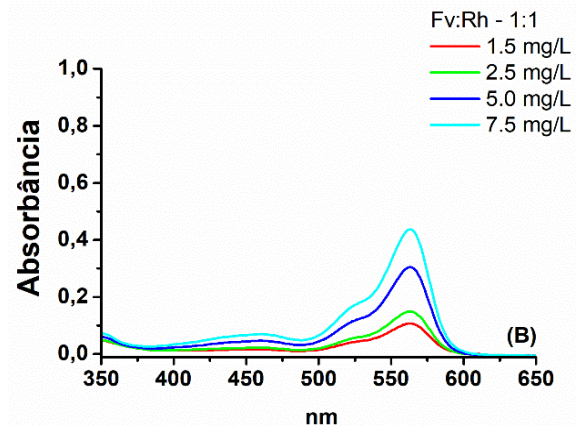


Figura 24: Varredura da combinação Fv:Rh - 1:3.

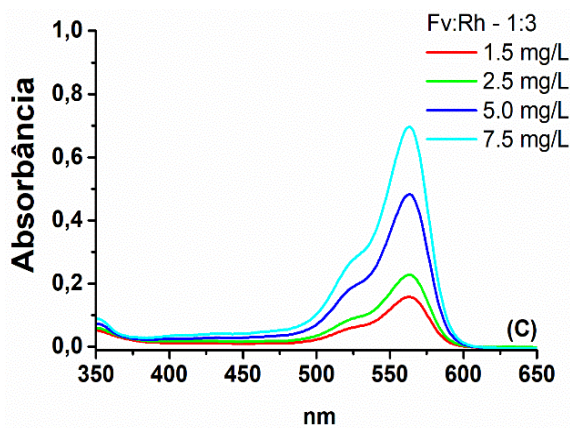
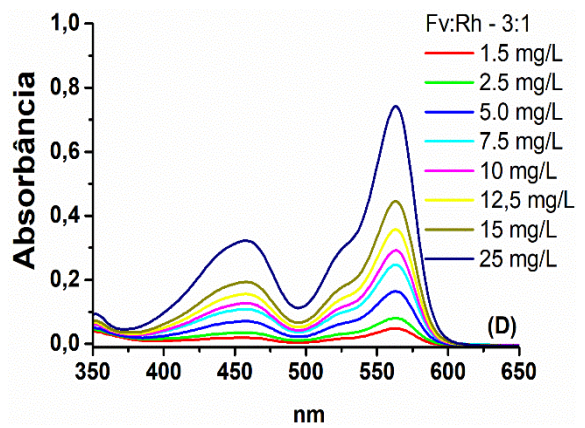


Figura 25: Varredura da combinação Fv:Rh - 3:1.



Através das curvas de varredura obteve-se os comprimentos de onda de maior absorção das amostras, sendo de  $456\text{ nm}$  para a Fv e de  $563\text{ nm}$  para a Rh. As combinações não apresentaram deslocamento nos comprimentos de onda, porém ocorreram alterações nas absorvâncias com mesma concentração em massa para as amostras Fv:Rh - 1:1 e Fv:Rh - 1:3. Quando comparamos as amostras de corantes Rh e Fv apresentadas na Figura 22 percebe-se que as absorvâncias foram acima de 0,8 com concentrações de 7,5 e 50,0 mg/L respectivamente. As Figuras 23 e 24, mostram que além de não apresentar as bandas de Fv, não interferiu de forma significativa na cor da Rh, ou seja, nas combinações Fv:Rh - 1:1 e Fv:Rh - 1:3 a absorvância diminuiu 49,9 % e 20 % comparada com a Rh individual. A combinação Fv-Rh - 3:1 apresentada na Figura 25, mostrou um comportamento diferente das outras amostras, onde formou duas bandas, sendo uma da Fv e a outra da Rh, nesta condição se pode observar que a absorvância foi reduzida, mesmo elevando a massa de corante.

As curvas de calibração para as diferentes soluções foram investigadas neste trabalho através de análises de espectrofotômetro de UV-visível e são apresentadas na Figura 26 e na Tabela 9.

Figura 26: Curvas de calibração dos corantes individuais e combinado.

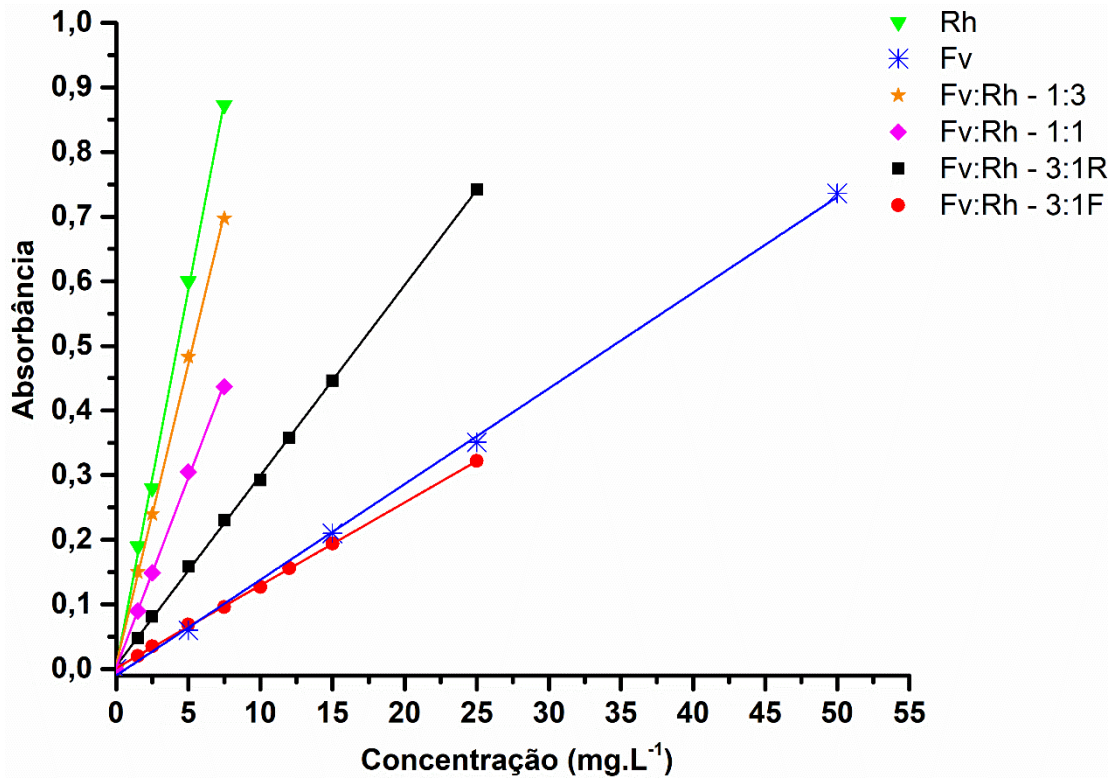


Tabela 9: Dados obtidos por meio da curva de calibração.

| Amostra      | Equações      | R <sup>2</sup> | $\sum_{i=1}^n (y - y_i)^2$ |
|--------------|---------------|----------------|----------------------------|
| Fv           | $y = 0,0155x$ | 0,999          | $2,37 \times 10^{-4}$      |
| Rh           | $y = 0,1163x$ | 0,9994         | $5,78 \times 10^{-4}$      |
| Fv:Rh - 1:1  | $y = 0,0934x$ | 0,9986         | $1,20 \times 10^{-4}$      |
| Fv:Rh - 1:3  | $y = 0,0604x$ | 0,9989         | $2,38 \times 10^{-4}$      |
| Fv:Rh - 3:1F | $y = 0,0129x$ | 0,9996         | $2,68 \times 10^{-5}$      |
| Fv:Rh - 3:1R | $y = 0,0298x$ | 0,0994         | $1,52 \times 10^{-4}$      |

A cinética de descoloração da cor foi avaliada fixando os seguintes parâmetros, tempo total de reação em 50 s e concentração de  $O_3$  na corrente de alimentação de  $23 \text{ gO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ . Os resultados indicam que a cinética de descoloração da cor dos corantes têxteis avaliados neste trabalho seguiu o modelo de primeira ordem para todas as condições. As Equações 21-25 apresentam o método utilizado para a obtenção da ordem de reação ( $\alpha$ ) e da constante de reação ( $k$ ) em função da conversão ( $x$ ), com base na descoloração da cor ( $Ca$ ) ao longo do tempo ( $t$ ).

$$\frac{dCa_{cor}}{dt} = -kCa_{cor}^{\alpha} \quad (21)$$

$$-Ca_{o_{cor}} \frac{dx}{dt} = -kCa_{o_{cor}}(1-x)^{\alpha} \quad (22)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^{\alpha} \quad (23)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^{\alpha}} = k \int_0^t dt \quad (24)$$

$$-\ln(1-x) = kt \quad \alpha = 1 \quad (25)$$

As Figuras 27 e 28 e a Tabela 10 apresentam os resultados de remoção de cor ao longo do tempo e a cinética de oxidação respectivamente.

Figura 27: Percentagem na redução da cor da solução de corante

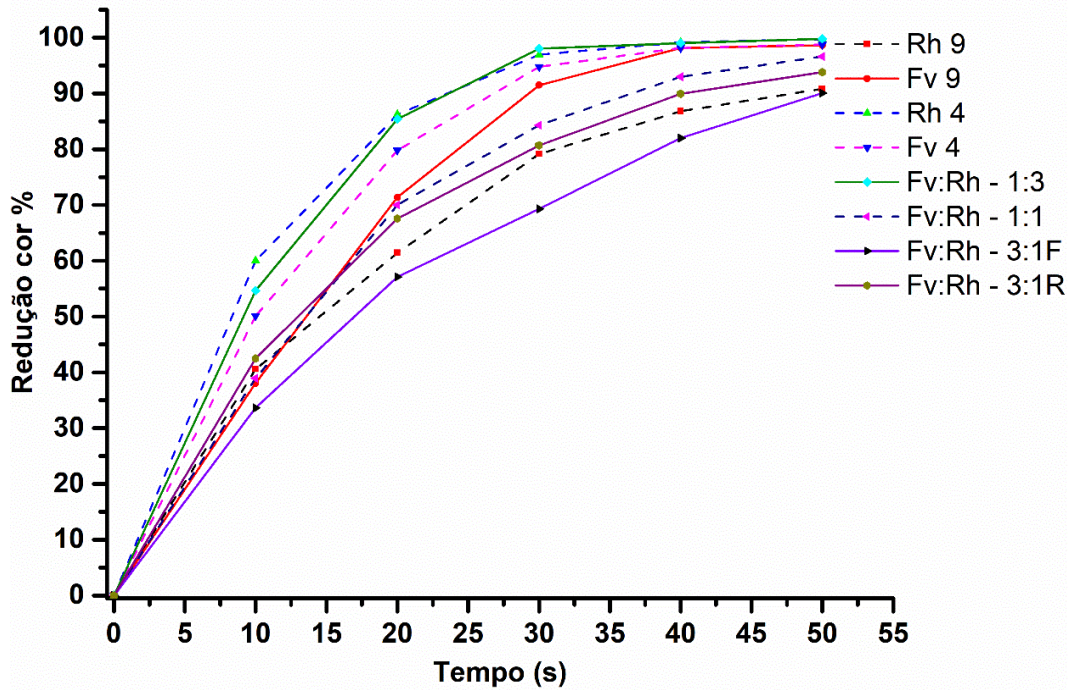


Figura 28: Cinética de descoloração da cor.

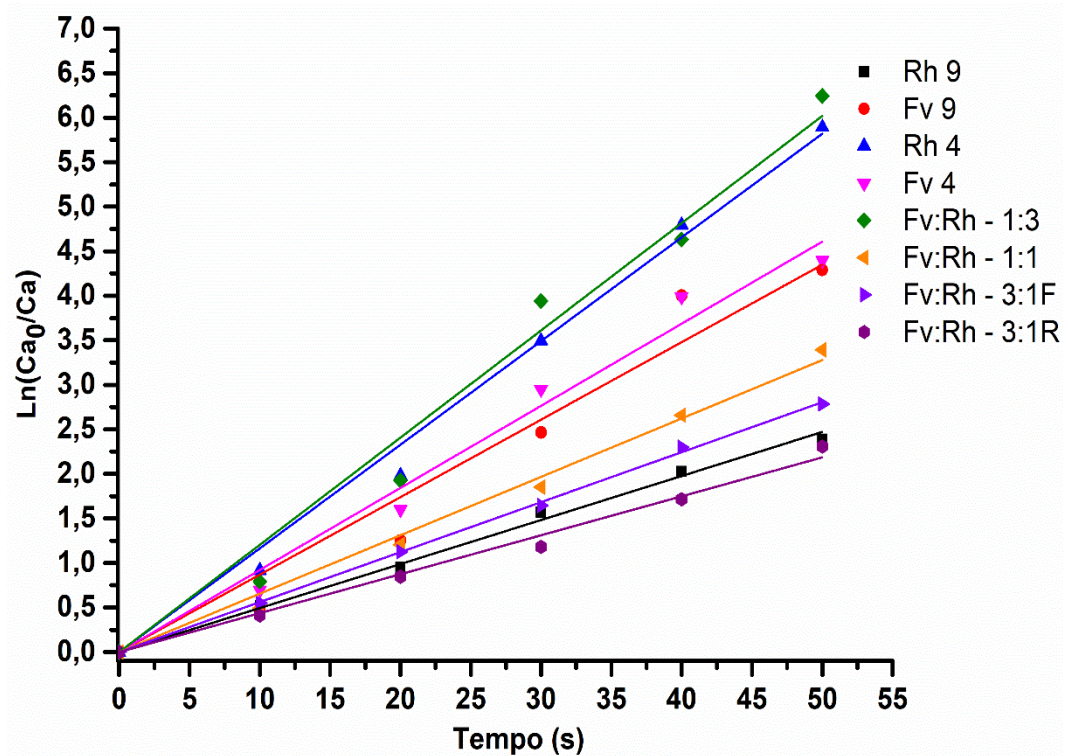


Tabela 10: Dados obtidos da cinética de descoloração da cor.

| Amostra      | pH  | Descoloração % | $\sum_{i=1}^n (y - y_i)^2$ |
|--------------|-----|----------------|----------------------------|
| Rh           | 9,0 | 90,83          | 0,01828                    |
| Rh           | 4,0 | 99,72          | 0,20626                    |
| Fv           | 9,0 | 98,63          | 0,69051                    |
| Fv           | 4,0 | 98,77          | 0,28192                    |
| Fv:Rh - 1:3  | 6,5 | 99,81          | 0,59425                    |
| Fv:Rh - 1:1  | 6,5 | 96,64          | 0,06526                    |
| Fv:Rh - 3:1R | 6,5 | 93,82          | 0,03464                    |
| Fv:Rh - 3:1F | 6,5 | 90,05          | 0,00497                    |

A partir dos resultados apresentados na Figura 27, observa-se que em condições ácidas os corantes individuais Fv e Rh apresentaram maior redução de cor e a mistura Fv:Rh - 1:3 apresentou resultado semelhante aos corantes individuais.

Estes resultados podem ser consequência das reações diretas que prevalecem em meio ácido, onde remove-se as ligações responsáveis pela cor dos compostos orgânicos alifáticos, além da neutralização após a protonação dos sítios  $\text{SO}_3$ . Outro fator que pode direcionar este mecanismo seria a formação de coalescência das bolhas que dificulta a transferência de massa, logo diminui a formação de  $\text{OH}\cdot$  e reações indiretas (CARDOSO; BESSEGATO; BOLDRIN ZANONI, 2016; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; SAHARAN; BADVE; PANDIT, 2011). Os resultados das cinéticas mostrado na Tabela 11 e na Figura 28, apresentaram diferenças significativas quando comparado com as condições dos corantes individuais, onde a solução de Rh com pH 4 elevou em 2,4 vezes a constante de reação ( $k$ ) e a Fv com pH 4 elevou em 1,1 vez a mesma taxa. Avaliando as condições das misturas, a combinação Fv:Rh - 1:3 obteve constantes cinéticas superiores às outras, sendo de 1,8 para Fv:Rh - 1:3, de 2,14 para Fv:Rh - 3:1R e 2,76 para Fv:Rh - 3:1F. A maior quantidade de massa elevou consequentemente o número de mols, deixando a razão molar com  $\text{O}_3$  menor, justificando a dificuldade de degradação da

cor do corante. Nesta situação a oxidação por mais tempo ou a elevação da concentração de O<sub>3</sub> poderia compensar a diferença molar.

Tabela 11: Resultados da cinética de descoloração dos corantes.

| Amostra      | pH  | O <sub>3</sub> consumido<br>mmol | Concentração<br>mg.L <sup>-1</sup> | Taxa de descoloração <i>k</i><br>(s <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-2</sup> |
|--------------|-----|----------------------------------|------------------------------------|--|
| Rh           | 9,0 | 0,729                            | 7,5                                | 4,94   |
| Rh           | 4,0 | 0,693                            | 7,5                                | 11,64  |
| Fv           | 9,0 | 0,702                            | 50                                 | 8,70   |
| Fv           | 4,0 | 0,718                            | 50                                 | 9,22   |
| Fv:Rh - 1:3  | 6,5 | 0,708                            | 7,5                                | 12,04  |
| Fv:Rh - 1:1  | 6,5 | 0,695                            | 7,5                                | 6,56   |
| Fv:Rh - 3:1R | 6,5 | 0,689                            | 25                                 | 5,61   |
| Fv:Rh - 3:1F | 6,5 | 0,689                            | 25                                 | 4,37   |

#### 4.3 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE COT

O COT em águas residuais é um dos parâmetros mais estudados quando se busca utilizar os POA's. A redução de compostos orgânicos pode facilitar a biodegradabilidade do efluente na natureza, além de reduzir a toxicidade de alguns subprodutos das reações. Desta forma determinar a quantidade e sua redução ao longo do tempo pela ozonização é importante para entender o comportamento e o consumo de O<sub>3</sub> por este processo. A Figura 29 apresenta a redução de COT ao longo do tempo e a cinética obtida e a Tabela 12 mostra os dados cinéticos. A cinética de oxidação de COT foi avaliada fixando os seguintes parâmetros: tempo de 4 min e concentração de O<sub>3</sub> de 103,0 g.m<sup>-3</sup>. As concentrações das soluções foram elevadas na mesma proporção em massa do O<sub>3</sub>, quando comparado com o estudo da cor (4,48 vezes), sendo isso necessário para haver maiores quantidades de COT na amostra bruta e reduzir o erro (GORE et al., 2014). A cinética foi determinada pelo método de regressão não linear, onde esta foi ajustada ao modelo de segunda ordem, para todas as condições. As Equação 26-28 apresentam o método utilizado para a obtenção da



ordem de reação ( $\alpha$ ) e da constante de reação ( $k$ ) a partir da concentração inicial de COT ( $Ca_{0COT}$ ) e da concentração após a oxidação ( $Ca_{COT}$ ) (FOGLER, 2012).

$$\frac{dCa_{COT}}{dt} = -kCa_{COT}^{\alpha} \quad (26)$$

$$\int \frac{dCa_{COT}}{dt} = \int -kCa_{COT}^{\alpha} \quad (27)$$

$$t = \frac{1}{k} \left[ \frac{Ca_{0COT}^{(1-\alpha)} - Ca_{COT}^{(1-\alpha)}}{(1-\alpha)} \right] \quad \alpha \neq 1 \quad (28)$$

Figura 29: Cinética de oxidação de COT.

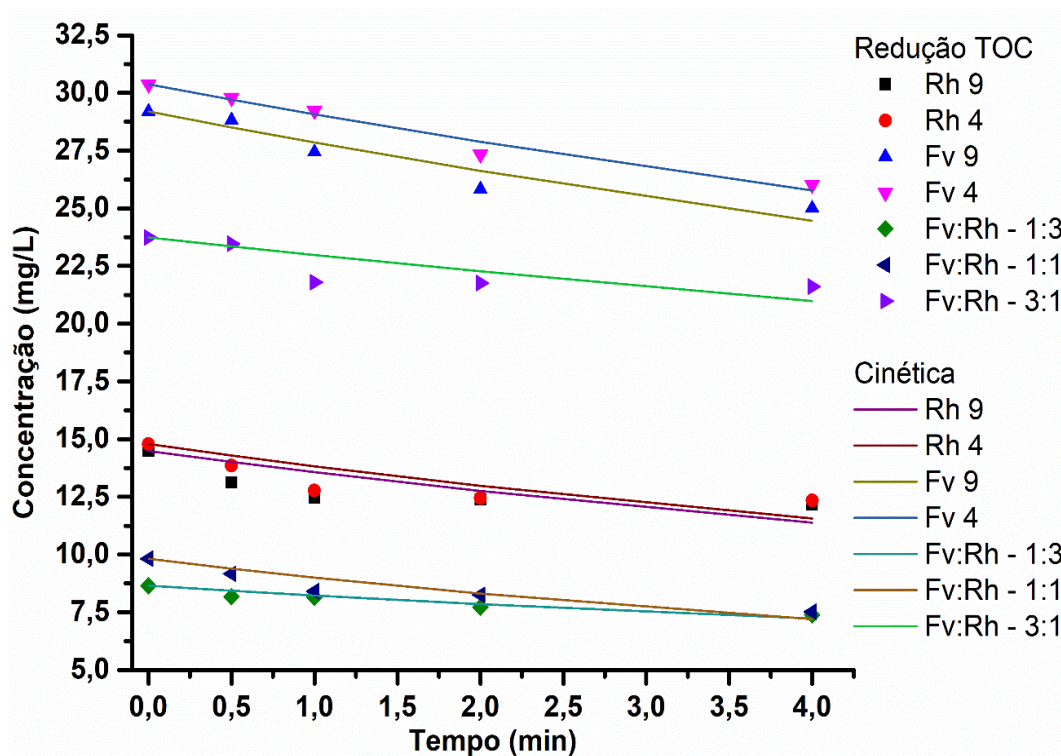


Tabela 12: Resultados da cinética de oxidação de COT.

| Amostra     | pH  | Redução de COT (%) | Constante de mineralização K (L.(mg.s) <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-3</sup> | Redução de DQO (%) | $\sum_{i=1}^n (y - y_i)^2$ |
|-------------|-----|--------------------|---|--------------------|----------------------------|
| Rh          | 9,0 | 16,1               | 4,71  | 58,52              | 2,735                      |
| Rh          | 4,0 | 16,5               | 4,72  | 29,76              | 2,199                      |
| Fv          | 9,0 | 14,4               | 1,66  | 57,55              | 1,182                      |
| Fv          | 4,0 | 14,3               | 1,47  | 37,17              | 0,388                      |
| Fv:Rh - 1:3 | 6,5 | 14,7               | 2,02  | 71,43              | 0,114                      |
| Fv:Rh - 1:1 | 6,5 | 23,4               | 9,25  | 65,10              | 0,506                      |
| Fv:Rh - 3:1 | 6,5 | 8,9                | 1,38  | 42,51              | 2,071                      |

Por meio dos resultados obtidos nos ensaios de COT e que são apresentados na Tabela 9 pode-se avaliar a condição em que se trabalhou apenas com os corantes individuais, o pH ácido deixou a molécula de corante mais estável, dificultando a oxidação, que pode ter ocorrido pela neutralização dos corantes e formação de intermediários mais estáveis, sendo que o pH ácido facilita apenas a primeira etapa, que é a remoção de cor (SAHARAN; BADVE; PANDIT, 2011). Esta avaliação pode ser verificada por meio do parâmetro de DQO, sendo que na condição alcalina foi obtida uma redução de DQO maior, significando que o O<sub>3</sub> inserido elevou a eliminação dos compostos que consumiram o O<sub>2</sub> dissolvido. A Tabela 9 mostra que os parâmetros cinéticos das condições individuais foram semelhantes, quando comparados entre si, ou seja, o pH não alterou significativamente estas condições, porém atuou seletivamente na oxidação dos compostos orgânicos (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; SAHARAN; BADVE; PANDIT, 2011). Este comportamento pode ser atribuído ao fato que ao mesmo tempo em que moléculas orgânicas consumiam O<sub>2</sub> para se estabilizar, existia o rompimento em outras moléculas devido às oxidações, e desta forma, sendo necessário mais grupos OH• no meio para elevar a redução do COT e da DQO (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017; SAHARAN; BADVE; PANDIT, 2011; VENKATESH; VENKATESH; QUAFF, 2017).

Avaliando as condições binárias nota-se que houve diferenças significativas entre elas. Entre todos os resultados e entre as misturas a condição Fv:Rh - 1:1 foi a que apresentou a maior redução de COT. Isso pode estar associado à menor

quantidade de Rh e aos grupos de amina da Fv. Isso pode ser avaliado comparando a condição binária Fv:Rh – 1:3 com a condição individual da Rh, onde quando se trabalhou com concentrações mais elevadas de Rh resultou reduções semelhantes, independente do pH. A condição com menor eficiência na redução de COT foi a Fv:Rh - 3:1, podendo ser associada a maior quantidade de massa de corantes dissolvidos, mas avaliando a DQO esta condição apresentou resultados superiores às condições individuais Rh com pH=4 e Fv com pH=4, com uma redução superior em pH tendendo a alcalinidade. Entre as misturas a condição Fv:Rh – 1:3 foi a que apresentou melhor resultado para DQO, essa condição pode estar associada à menor quantidade de Fv e à maior quantidade de grupos amina, além da razão molar com o O<sub>3</sub>, que apresentou 4,89 contra 3,07 da Fv:Rh - 1:1 e 2,91 da Fv:Rh - 3:1.

Foram realizados ensaios de toxicidade com *Daphnia magna* para avaliar a efetividade da oxidação, onde todas as amostras ao final dos tratamentos apresentaram um fator de toxicidade 1, ou seja, o mínimo de quantificação do método. (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; POLAT; BALCI; ÖZBELGE, 2015).

A Tabela 13 mostra os resultados de toxicidades antes e após a oxidação com O<sub>3</sub>.

Tabela 13: Resultados de toxicidade das amostras oxidadas.

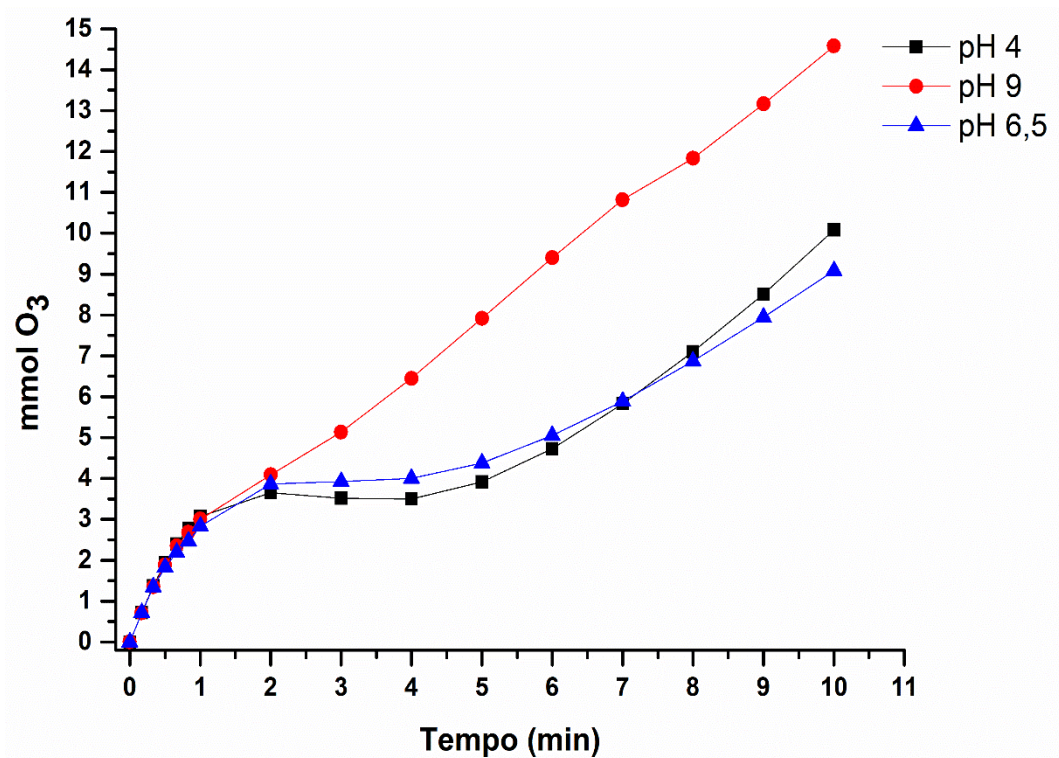
| <b>Amostra</b> | <b>pH</b> | <b>Antes</b> | <b>Após</b> |
|----------------|-----------|--------------|-------------|
| Rh             | 9,0       | 2            | 1           |
| Rh             | 4,0       | 2            | 1           |
| Fv             | 9,0       | 2            | 1           |
| Fv             | 4,0       | 2            | 1           |
| Fv:Rh - 1:3    | 6,5       | 2            | 1           |
| Fv:Rh - 1:1    | 6,5       | 2            | 1           |
| Fv:Rh - 3:1    | 6,5       | 2            | 1           |

## 4.4 CONSUMO DE O<sub>3</sub>

### 4.4.1 Consumo de O<sub>3</sub> pelo sistema

Conhecer a quantidade de um reagente consumido e as rotas de uma reação química é importante para elevar a escala e principalmente determinar os custos dos materiais e processos. Para determinar a quantidade efetiva do O<sub>3</sub> utilizado para oxidar o corante, foi realizada a quantificação de O<sub>3</sub> consumido pelo sistema (água, mais a decomposição do O<sub>3</sub> no reator). Esse consumo foi determinado para que posteriormente fosse possível descontar do consumo nas reações contendo os corantes (corante, água e decomposição do O<sub>3</sub> no reator). A Figura 30 apresenta o consumo de O<sub>3</sub> pelo sistema sem os corantes, onde mostra o comportamento do consumo de O<sub>3</sub> com a variação do pH.

Figura 30: Consumo de O<sub>3</sub> pela água e sistema sem corantes.

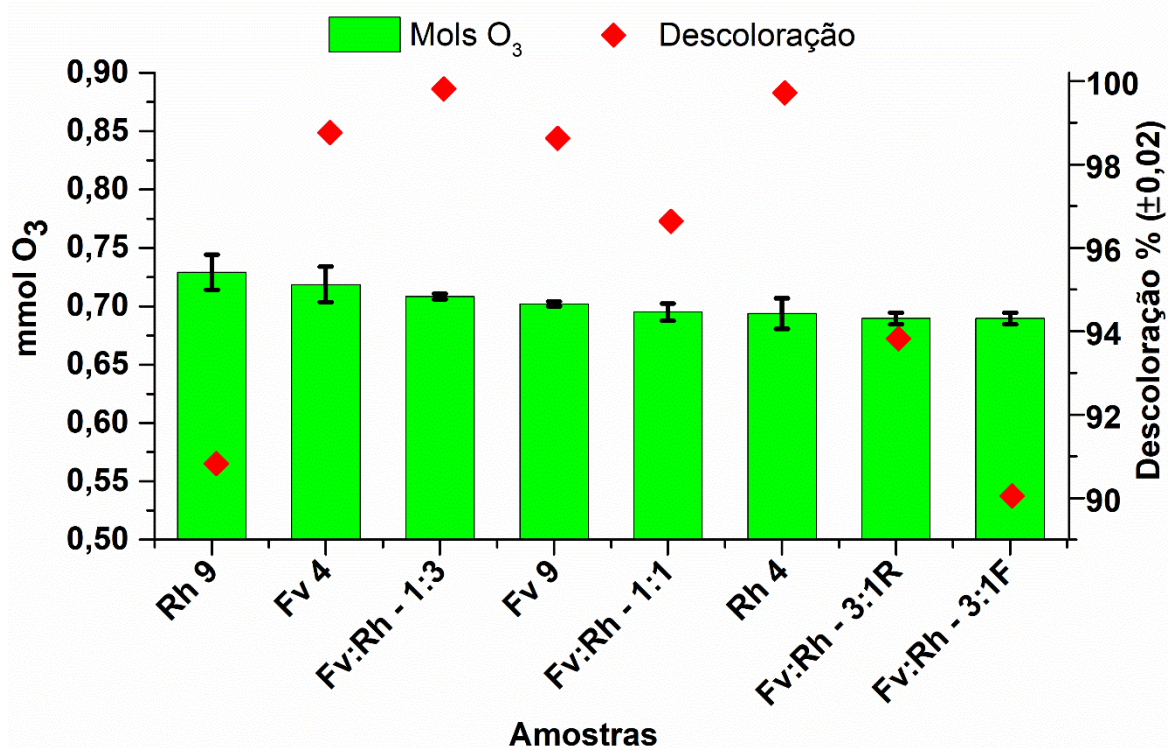


A Figura 30 apresenta ainda o efeito da temperatura no sistema de oxidação, onde após 4 min o consumo de  $O_3$  começa ser acentuado devido a decomposição do gás. Com base nestes dados os ensaios experimentais foram realizados com tempo máximo de 4 min de oxidação para que não ocorresse a decomposição do  $O_3$  pela temperatura.

#### 4.4.2 Consumo de $O_3$ na redução de cor

Os resultados para o consumo efetivo de  $O_3$  na reação de descoloração dos corantes são apresentados na Figura 31.

Figura 31: Consumo de  $O_3$  para descoloração dos corantes.



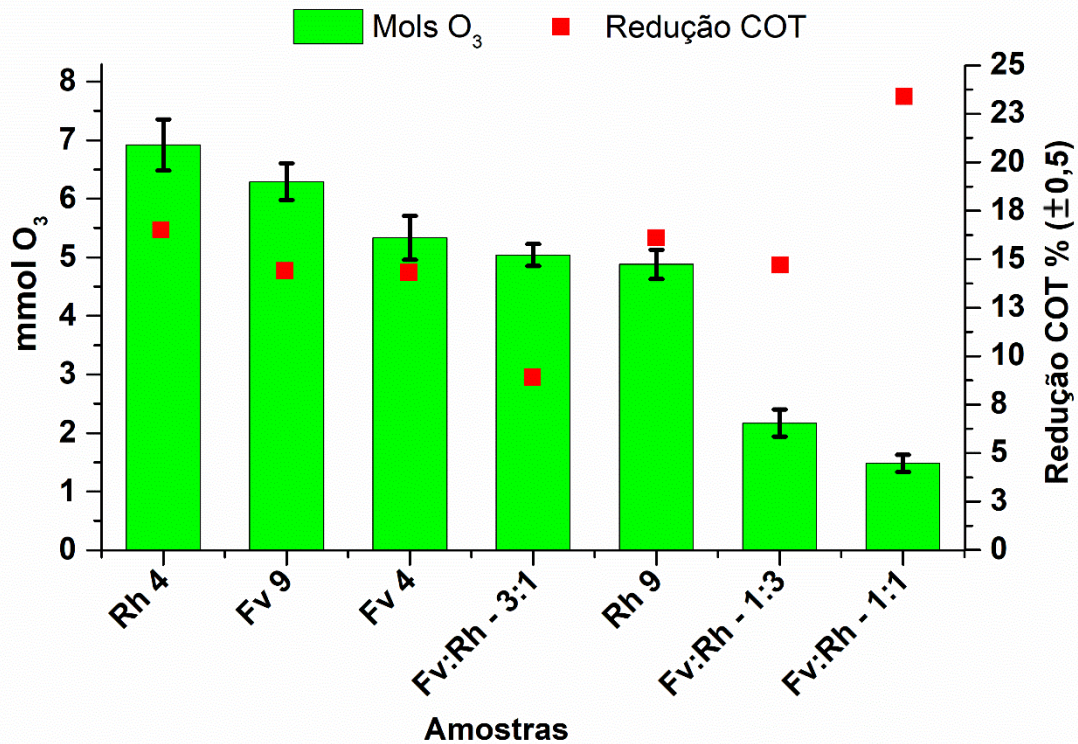
Avaliando os resultados de consumo de  $O_3$  e comparando com os dados de redução de cor percebe-se que as soluções individuais de Rh apresentaram resultados inversos. Eles mostram que a condição de Rh com pH=4 consumiu menos  $O_3$  e removeu mais cor, entretanto a solução de Rh com pH=9 consumiu mais  $O_3$  e

reduziu menos cor. Avaliando a condição individual da Fv nota-se um comportamento diferente, neste caso ocorreu proporcionalidade entre a remoção de cor e o consumo de O<sub>3</sub>. Desta forma a condição que consumiu mais O<sub>3</sub> gerou o melhor resultado de descoloração, e conseqüentemente a solução que consumiu menos O<sub>3</sub>, apresentou a menor descoloração. A diferença entre o consumo de O<sub>3</sub> nas amostras de Rh e Fv pode ter ocorrido pela seletividade do O<sub>3</sub> pelo grupo amina que está em maior quantidade na Fv, pela menor quantidade de grupos alifáticos e o respectivo pH (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; POLAT; BALCI; ÖZBELGE, 2015; PUNZI et al., 2015; VENKATESH; VENKATESH; QUAFF, 2017).

Avaliando as condições binárias, a solução Fv:Rh – 1:3 foi a que apresentou maior consumo de O<sub>3</sub>. Este comportamento pode estar associado a menor quantidade de Rh e presença de mais grupos amins devido a presença de Fv e além do menor consumo de O<sub>3</sub>, esta condição apresentou maior redução de cor. Outro fator que deve ser avaliado é a hipótese da menor quantidade de Rh facilitar a remoção de cor, sendo que a proporção molar entre o O<sub>3</sub> e a Rh na condição binária foi 0,71 mmol, ou seja, próximas às condições individuais da Rh que foram de 8,06 para a solução com pH 9,0 e 7,67 para a com pH 4,0. Já as misturas Fv:Rh – 1:3R e Fv:Rh – 3:1F apresentaram um consumo menor de O<sub>3</sub> e sua descoloração também foi reduzida. É notável a redução no consumo de O<sub>3</sub>, sendo que estas amostras apresentaram razão molar entre o corante e O<sub>3</sub> de 1,78, valor consideravelmente menor quando comparado à Fv:Rh – 1:1 com valor de 6,47 e para Fv:Rh – 1:3 com 7,16. Desta forma as reações podem ter sido limitadas pela dificuldade em solubilizar o O<sub>3</sub> e principalmente pela redução da razão molar.

#### **4.4.3 Consumo de O<sub>3</sub> na redução de COT**

A Figura 32 apresenta os resultados de consumo de O<sub>3</sub> na reação de oxidação para redução de COT.

Figura 32: O<sub>3</sub> utilizado para remover COT.

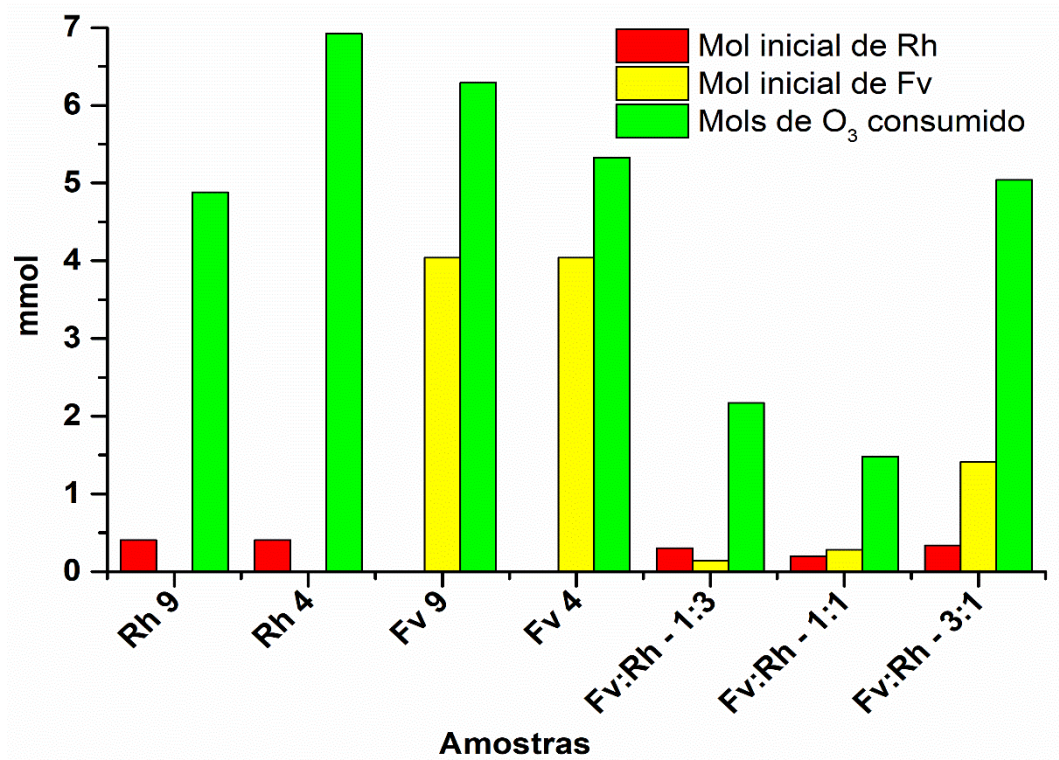
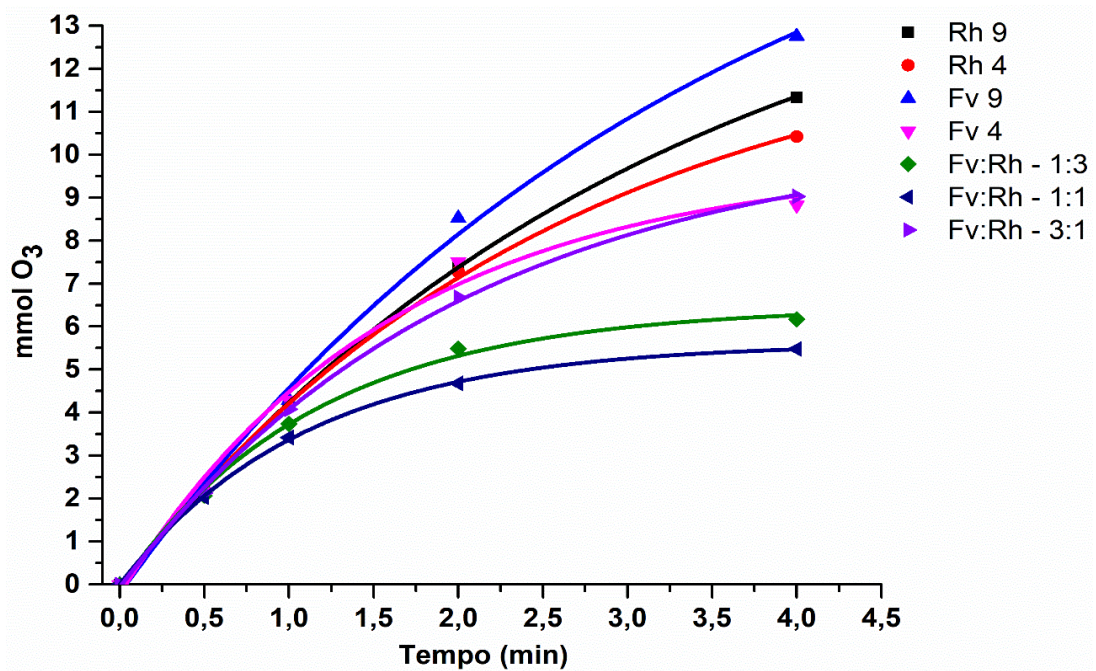
Pode-se observar na Figura 32 que o maior consumo de O<sub>3</sub> na condição individual foi para a solução de Rh com pH=4 e para as soluções binárias o maior consumo foi para a condição Fv:Rh – 3:1. Avaliando a Rh através da comparação da Figura 32 e dos resultados apresentados na Tabela 9, percebe-se que a condição ácida favoreceu o consumo de O<sub>3</sub>, mas direcionou a reação mais para a decomposição de COT do que para DQO, diferente da Fv que consumiu mais O<sub>3</sub> na condição com pH=9 removendo mais COT e DQO do que na condição com pH=4. A Fv apresenta a característica mais atrativa para o O<sub>3</sub> se estabilizar e reagir principalmente em situações com pH alcalino, que tem reações indiretas como majoritária. A Rh apresenta comportamento mais variável e dependente do pH, sendo que nas condições ácidas ocorrem inicialmente as reações diretas que consomem menos O<sub>3</sub>. Ao elevar o pH o mecanismo altera para as reações indiretas, aumentando o consumo e O<sub>3</sub> devido a solubilidade e facilitando a oxidação de dos compostos orgânicos como o COT e DQO (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; POLAT; BALCI; ÖZBELGE, 2015; RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017).

As misturas binárias apresentaram diferenças significativas no consumo de  $O_3$ , sendo a mistura Fv:Rh – 1:1 a que apresentou menor consumo de  $O_3$  e apresentou a maior redução de COT, comparando com a condição Fv:Rh – 1:3. Porém a solução Fv:Rh – 1:3 gerou resultados melhores para a remoção de cor e DQO, considerando que a única variável era a massa dos corantes. Estes resultados indicam que houve uma seletividade do  $O_3$ . No início das reações de oxidação ocorreu uma demanda maior de  $O_3$  para remover a cor, reduzindo depois para oxidação de COT. A solução de Fv:Rh – 3:1 apresentou o maior consumo de  $O_3$  entre as misturas binárias, que pode ter ocorrido pela maior massa de Fv na solução, conseqüentemente contendo mais grupos aminas. Neste último caso, o  $O_3$  reagido apresentou uma proporção menor comparada as outras condições, sendo aproximadamente 2,9, onde a condição Fv:Rh – 1:1 apresentou 3,07 e a Fv:Rh – 1:3 de 4,89, gerando resultados de COT e cor inferiores.

A Figura 33 apresenta o gráfico de consumo molar de  $O_3$  por mols iniciais de corante, e por meio dele pode-se perceber que na condição Fv:Rh – 3:1, a quantidade de Rh é superior às outras condições binárias, elevando a dificuldade de remoção de COT. Essa constatação pode estar vinculada ao fato da molécula de Rh apresentar mais grupos alifáticos e estar em proporção menor ao  $O_3$ . Nesta condição a Fv pode ter ainda direcionado a oxidação devido aos seus grupos amina, gerando um resultado inferior (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; POLAT; BALCI; ÖZBELGE, 2015; PUNZI et al., 2015; VENKATESH; VENKATESH; QUAFF, 2017).

O consumo de  $O_3$  dos ensaios de redução de COT foi monitorado ao longo do tempo para avaliar o consumo de  $O_3$  conforme mostra a Figura 34. Observa-se que o consumo de  $O_3$  comparativamente ao início do processo tem um comportamento diferenciado a partir de 0,5 min e reação. Nas condições em que existe apenas um corante o consumo de  $O_3$  é mais expressivo, atingindo o equilíbrio de forma mais lenta. Entretanto, ao avaliar as misturas de corante, pode-se perceber que apresentam um consumo mais moderado de  $O_3$ , que pode ter ocorrido pela dificuldade de dissolução do  $O_3$  no meio, devido a maior quantidade de mols dos corantes.



Figura 33: Comparação molar entre os corantes e  $O_3$ .Figura 34: Consumo de  $O_3$  ao longo do tempo de oxidação.

A determinação da quantidade de O<sub>3</sub> em uma reação é importante principalmente quando é comparado o método de ozonização com outras técnicas oxidativas como por exemplo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, onde é conhecida a massa adicionada na reação. A Tabela 14 apresenta o resultado de alguns artigos com processos semelhantes para fins de comparação da quantidade de O<sub>3</sub> utilizada.

Tabela 14: Comparação do consumo de O<sub>3</sub> na remoção de COT.

| CORANTE                                   | RODAMINA B400% | RODAMINA 6G                              | ORANGE 4               |
|---|----------------|--|------------------------|
|   | Autor          | (RAJORIYA;<br>BARGOLE;<br>SAHARAN, 2017) | (GORE et<br>al., 2014) |
| Tempo (min)                               | 4              | 120                                      | 60                     |
| Corante (mg)                              | 235,2          | 250                                      | 240                    |
| Massa molecular                           | 580,65         | 479,02                                   | 781,87                 |
| O <sub>3</sub> (mg)                       | 85             | 6000                                     | 3000                   |
| Razão O <sub>3</sub> / Corante<br>(mg/mg) | 0,3613         | 24                                       | 12,5                   |
| Remoção COT %                             | 16,5           | 73,19                                    | 76,25                  |

A diferença no consumo de O<sub>3</sub> é significativa entre os resultados apresentados na Tabela 14. Avaliando as diferenças entre os resultados deste trabalho e os apresentados pela literatura quanto às quantidades de O<sub>3</sub> utilizadas, verifica-se que a Rodamina 6G utilizou aproximadamente 70 vezes mais O<sub>3</sub> e o Orange 4 utilizou aproximadamente 35 vezes, sendo que as massas de corante utilizadas são semelhantes. Esta diferença está associada a forma de quantificar o O<sub>3</sub> consumido, ou seja, a literatura apresenta que o O<sub>3</sub> gerado pelo equipamento foi consumido nas reações de oxidação, mas apenas uma fração é utilizada e o restante é descartado. Avaliando a redução de COT, pode-se perceber que a diferença foi de 4,4 e 4,6 vezes para a Rodamina 6G e Orange 4 respectivamente, sendo que esta diferença pode ser reduzida, elevando o tempo de oxidação realizada neste estudo.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi adotado um método experimental que permitiu determinar a quantidade de  $O_3$  efetivamente consumida nas reações de oxidação dos corantes selecionados e suas misturas. O reator utilizado se mostrou efetivo, apresentando uma redução de  $O_3$  de 76% se comparado com o método onde é utilizado o frasco lavador para oxidar a Rodamina. Quando se avaliou os resultados deste trabalho com os apresentados na literatura, foi possível verificar a redução significativa da quantidade de  $O_3$  utilizado para oxidar Rodamina, onde a literatura apresenta um consumo superior. Estes resultados mostram que se elevar o tempo de oxidação em até 20 minutos atingiria percentuais de redução de COT acima dos apresentados na literatura. Os resultados comprovam que estudos de novas configurações envolvendo R-HC com sistema de reaproveitamento de  $O_3$  ou diferentes conformações que aumentem o tempo de contato com a solução podem trazer aumento da eficiência do processo, tornando o processo de tratamento de efluentes industriais mais atrativo comercialmente.

A avaliação da oxidação dos corantes mostrou que ocorre seletividade do corante pelo  $O_3$  devido a estrutura molecular e pela influência do pH. Esta seletividade é explícita quando se compara a redução da cor com a DQO e COT, sendo que em pH ácido ocorre a maior redução de cor, enquanto a maior redução de DQO ocorre em pH alcalino. Por meio dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a oxidação dos efluentes poderia ser mais eficiente se ocorresse em duas etapas, sendo a primeira na condição ácida para acelerar a remoção de cor e segunda em condição alcalina para mineralizar e remover DQO.

A investigação da oxidação das condições de misturas binárias de corantes foi importante para verificar a seletividade do  $O_3$  por determinado composto orgânico, ou seja, pela presença de amins e  $SO_3$ . A diferença entre as quantidades de corante alterou significativamente o consumo de  $O_3$ , redução de cor e COT. A determinação das possíveis reações ocorridas será objeto de novos estudos, porém pode-se avaliar que nas condições com mais Fv do que Rh utilizou-se menos  $O_3$  e gerando resultados mais eficientes, sendo que isso pode ser comparado com as condições em que somente um corante estava presente na solução, onde a Rh consumiu maior quantidade de  $O_3$ .

Através da quantificação do  $O_3$  na oxidação dos corantes em condições monocomponente e misturas bicomponentes, pode-se afirmar que para obter um controle otimizado em um sistema de tratamento de efluentes o ideal é trabalhar de acordo com a cinética de cada corante. Isso significa que da mesma forma que se tem um padrão de tingimento de uma determinada cor, deve haver um padrão específico de oxidação para este efluente. Esta metodologia de tratamento reduziria o porte dos equipamentos de  $O_3$ , além da dimensão e da complexibilidade dos sistemas de transferência do  $O_3$ .

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos e dos desafios que surgiram ao longo da elaboração deste trabalho é possível realizar algumas sugestões para trabalhos futuros. As sugestões serão apresentadas logo abaixo:

### PROCESSOS:

- Dimensionar um R-HC com um sistema de troca térmica para que ele possa operar com temperaturas abaixo de 30 °C;
- Optar por trabalhar com volumes maiores de solução, essa elevação irá ajudar no processo de controle do gerador de O<sub>3</sub>. Trabalhar com pouca solução ou com baixa concentração exige que o equipamento trabalhe no mínimo de sua capacidade e em muitas vezes a capacidade mínima será muita para os ensaios;
- Adicionar ao sistema sensores de O<sub>3</sub>, temperatura, pH e O<sub>2</sub> dissolvido. Estes parâmetros obtidos de forma instantânea poderão ajudar a entender o comportamento da degradação e o mecanismo seguido;
- Instalar sistemas de controle de pressão para monitorar a pressão antes e depois do Venturi. Esta pressão será importante para regular o sistema de cavitação hidrodinâmica;
- Utilizar Tubo Venturi com a garganta mais fechada, isso é necessário para ocorra uma boa sucção do O<sub>3</sub> e para obter ( $Cv$ ) menores.

### SOLUÇÕES:

- Os resultados mostraram que o O<sub>3</sub> é seletivo quando há misturas de corantes. Desta forma, sugere-se realizar estudos com soluções de receitas de tingimento pronta, entretanto individuais. E com isso determinar a cinética e a quantidade de O<sub>3</sub> para oxidar cada receita de tingimento;
- Optar por trabalhar com concentrações reais para que a partir destes resultados já seja possível dimensionar sistema individuais para cada receita;

- Realizar estudos de cromatografia com o equipamento de HPLC-MS para tentar identificar os intermediários formados na degradação dos corantes;
- Avaliar a influência do terc-Butil em uma solução de degradação de corante, sendo que pode ser avaliada com o HPLC-MS e FTIR. Essa avaliação é importante para garantir que o O<sub>3</sub> não seja consumido por ele e se proceder essa técnica poderá ajudar na identificação dos mecanismos de oxidação. Logo isso poderá ser primordial para dimensionar o processo para alguns corantes específicos.

## REFERÊNCIAS

**Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - ABIT.** Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 18 maio. 2022.

**Associação Brasileiras de Normas Técnicas. NBR 12713.** Brazilian Standard of Aquatic ecotoxicology-Acute toxicity-Test method with *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera) Rio de Janeiro, 2016. Acesso em: 10 jun. 2022

**Agência Nacional de Águas – ANA.** Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiNmFhMjA4NmQtY2Y4Yy00OWE4LTkyNzEtOTk2MTY4MTQzMtIiliwidCI6ImUwYmI0MDEyLTgxMGItdmNDY5YS04YjRkLTY2N2ZjZDFiYWY4OCJ9>>. Acesso em: 20 maio. 2022.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, R.; ROSA, M. A. Treatment of industrial effluents by oxidative processes in the presence of ozone. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

ARAUJO, F. V. DA F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>//UV. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.

BEAK, M. H.; IJAGBEMI, C. O.; KIM, D. S. Azo dye Acid Red 27 decomposition kinetics during ozone oxidation and adsorption processes. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 44, n. 6, p. 623–629, maio 2009.

BRITO, H. G. **Estudo da ozonização de corantes azo utilizados na indústria têxtil.** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

CAKO, E. et al. Ultrafast degradation of brilliant cresyl blue under hydrodynamic cavitation based advanced oxidation processes (AOPs). **Water Resources and Industry**, v. 24, 1 dez. 2020.

CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; BOLDRIN ZANONI, M. V. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, v. 98, p. 39–46, 2016.

CHU, L. B. et al. Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 86, n. 5, p. 389–393, set. 2008.

DE AQUINO, A. **Efeitos da abertura econômica no Brasil dos anos 1990 em duas perspectivas comparadas**. v. 1, p. 1–31, 2013.

DE SOUZA, S. M. DE A. G. U.; BONILLA, K. A. S.; DE SOUZA, A. A. U. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 35–42, 15 jul. 2010.

**Embrapa Meio Ambiente**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/60131575/no-dia-mundial-da-agua-embrapa-alerta-para-a-necessidade-de-preservacao-deste-valioso-recurso>>. Acesso em: 20 maio. 2022.

IOREZE, M. et al. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental**. p. 79–91, 2014.

FOGLER, S. H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro.

GAO, K. et al. Kinetics of the direct reaction between ozone and phenol by high-gravity intensified heterogeneous catalytic ozonation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, fev. 2022.

GOMES, A. C.; FERNANDES, L. R.; SIMÕES, R. M. S. Oxidation rates of two textile dyes by ozone: Effect of pH and competitive kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 175–181, 1 maio 2012.

GOMES, T. **Estudo da injeção de ozônio em pilhas de estéreis de mineração de carvão e urânio**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

GOMES, T. et al. Ozone Propagation in Sterile Waste Piles From Uranium Mining: Modeling and Experimental Validation. **Transport in Porous Media**, v. 127, n. 1, p. 157–170, 15 mar. 2019.

GORE, M. M. et al. Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation based hybrid techniques. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 3, p. 1075–1082, 2014.



GOTTSCHALK, CHRISTIANE.; LIBRA, J. ANN.; SAUPE, ADRIAN. **Ozonation of Water and Waste Water**. Wiley-VCH, 2010. v. 2

GOURICH, B. et al. **Simultaneous measurement of gas hold-up and mass transfer coefficient by tracer dynamic technique in “emulsair” reactor with an emulsion-venturi distributor**. Chemical Engineering Science. Anais...Elsevier Ltd, 2005.

GOURICH, B. et al. Influence of operating conditions and design parameters on hydrodynamics and mass transfer in an emulsion loop-venturi reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 2, p. 139–149, 2007.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HIRATUKA, C.; DE CASTRO GARCIA, R. **Impactos da abertura comercial sobre a dinâmica da indústria têxtil brasileira**. v. 1, n. 1, p. 1–22, 1995.

IBARS, A. F. R. **Desenvolvimento e avaliação de tubos Venturi para medição de vazão**. Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2004

IMMICH, A. P. S.; ULSON DE SOUZA, A. A.; ULSON DE SOUZA, S. M. DE A. G. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1580–1585, 30 maio 2009.

INNOCENZI, V. et al. Optimization of hydrodynamic cavitation process of azo dye reduction in the presence of metal ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 6787–6796, 1 dez. 2018.

Robert W. Fox, Alan T. McDonald E Philip J. Pritchard. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**, 2014.

KANNAUJIYA, M. C. et al. Experimental investigations of hazardous leather industry dye (Acid Yellow 2GL) removal from simulated wastewater using a promising integrated approach. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 155, p. 444–454, 1 nov. 2021.

LAGE FILHO, F. A. Ozônio: Generalidades, aplicabilidade, estado da arte. In: **Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração**. 628.16832 ed. Criciúma. p. 1–247.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo.

LIMA, D. J.; SANSON, R. J. **O Surto de industrialização do setor Têxtil a partir de 1880: Blumenau e Brasil**. Disponível em:

<[https://www.ufjf.br/heera/files/2009/11/artigo\\_5.pdf](https://www.ufjf.br/heera/files/2009/11/artigo_5.pdf)>. Acesso em: 22 maio. 2022.

LIU, T. et al. Applications and influencing factors of the biochar-persulfate based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds. **Science of the Total Environment**, v. 836, 25 ago. 2022.

LOPES DE MORAIS, J.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p. 181–186, 2005.

LOTITO, A. M. et al. Integrated biological and ozone treatment of printing textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 195–196, p. 261–269, 1 jul. 2012.

MANFIOLETTI, S. Z. et al. Mass and energy balance of mining acid drainage treatment at the São Geraldo mine, Siderópolis, SC. In: **Ozone in the recovery of soils and water resources contaminated by mining**. 22. ed. Criciúma: [s.n.]. v. 1p. 1–247.

MARINHO, B. A. et al. As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 2203–2227, 2019.

MARQUEZ, L. V. **Evaluation of the properties of fluorescent materials obtained by deposition of polyelectrolytes in multilayers**. Braga: [s.n.]. . Acesso em: 1 abr. 2022.

MATHON, B. et al. Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling. **Chemosphere**, v. 262, 1 jan. 2021.

MELO, A. R. **Uso integrado e eficiente da água nas indústrias têxteis catarinenses**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

MIGUEL, D. S. B. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Universidade Federal do Paraná, 2005.

MUNIYASAMY, A. et al. Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach. **Journal of Environmental Management**, v. 265, 1 jul. 2020.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. DOS S.; SALGADO, B. C. B. Advanced oxidation study of basic dyes via Fenton reaction ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). **Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará (IFCE)**, v. 20, p. 347–352, 2014.

PAŹDZIOR, K. et al. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 166–173, 2017.

PIZATO, E. et al. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1027–1035, 1 set. 2017.

POLAT, D.; BALCI, I.; ÖZBELGE, T. A. Catalytic ozonation of an industrial textile wastewater in a heterogeneous continuous reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1860–1871, 20 jul. 2015.

PRIYADARSHINI, M. et al. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115295, ago. 2022.

PUNZI, M. et al. Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p. 52–60, 5 jul. 2015.

RAJORIYA, S. et al. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1109–1115, 15 fev. 2018.

RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; SAHARAN, V. K. Degradation of a cationic dye (Rhodamine 6G) using hydrodynamic cavitation coupled with other oxidative agents: Reaction mechanism and pathway. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 183–194, 1 jan. 2017.

REGINA, E. et al. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quim. Nova**, v. 27, n. 3, p. 441–446, 2004.

REKHATE, C. V.; SRIVASTAVA, J. K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 3, p. 100031, nov. 2020.

RIZWAN KHAN, M.; MASOOD KHAN, J.; ALQADAMI, A. A. A simple solvent extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric method for the identification and quantification of rhodamine B in commercial lip balm samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 206, p. 72-77, 31 jul. 2018.

SAHARAN, V. K. et al. Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-G. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 345–353, 2013.

SAHARAN, V. K.; BADVE, M. P.; PANDIT, A. B. Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 100–107, 15 dez. 2011.

SCHMIDT, J. F. P. **Óleo de mamona sulfonado como opção renovável de igualizante e dispersante em tingimento de poliéster com corante disperso**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2021

SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 3, p. 217–222, mar. 2005.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

UNSAI, M.; YESILTEPE, O.; CUCI, Y. Using Circular Conduits in Ozone Injection. **Ozone: Science and Engineering**, v. 36, n. 2, p. 191–195, 2014.

Van der Zee, F.P. 2002. Anaerobic azo dye reduction. Doctoral Thesis, Wageningen University. Wageningen, The Netherlands, 142 pages

VENKATESH, S.; VENKATESH, K.; QUAFF, A. R. Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 15, n. 4, p. 340–345, 1 ago. 2017.

WANG, J. et al. Intensified degradation of textile wastewater using a novel treatment of hydrodynamic cavitation with the combination of ozone. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 1 ago. 2020.

**Word dye variety**. Disponível em: <<http://www.worlddyevariety.com/>>. Acesso: 8 de agosto de 2022.

WU, J.; DOAN, H.; UPRETI, S. Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 2, p. 156–160, 15 ago. 2008.

WU, Q. et al. Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile wastewater by ozonation-biological aerated filter. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 359–364, 1 fev. 2016.

YIPING, D.; QUANLIANG, C.; LINGXIAO, W. Characteristics of the Ozone Exchange between the Troposphere and the Stratosphere. **Procedia Environmental Sciences**, v. 12, p. 537–542, 2012.

ZANONI, M.; CARNEIRO, P. Corantes têxteis e meio-ambiente. **Ciência Hoje**, v. 29, p. 61–64, 2001.

## ANEXOS

### 1.A Escolha dos materiais e equipamentos do R-HC<sub>3</sub>

A escolha dos materiais foi realizada com base no processo de oxidação e em um menor custo por se tratar de um protótipo. Buscou-se utilizar materiais poliméricos, inox e Viton® para que suportasse a oxidação pelo O<sub>3</sub>, além de um tanque em acrílico para que fosse possível verificar instantaneamente a redução de cor e uma saída de gases para aferir a quantidade de O<sub>3</sub>. O sistema foi composto pelos itens descritos abaixo:

- Motobomba (NAUTILUS) 1/4 de cavalo vapor- CV com eixo em inox e caixa do rotor em polímero
- Venturi em polímero 2"
- Tanque em acrílico 100 mm
- Rotâmetro (100-3000 L/h) em polímero transparente para água
- Manômetro de pressão (0-10 bar)
- Mangueira de saída dos gases em PP 10 mm
- Redutor em PVC de 100 mm para 50 mm
- Anéis de Viton® de 100 mm
- União em PVC de 50 mm
- Joelho em PVC de 50 mm
- Redutor em PVC de 50 mm para 40 mm
- União em PVC de 40 mm
- Válvula de esfera soldável em PVC de 40 mm
- Válvula de Esfera VS soldável em PVC de 32 mm
- Joelho em PVC de 40 mm

- Redutor em PVC de 40 mm para 32 mm
- Adaptador em PVC de 40 mm
- Tê em PVC de 32 mm
- Joelho em PVC de 32 mm
- Luva LR em PVC de 32 mm
- Tê LR em PVC de 32 mm
- Válvula esfera em PVC de 32 mm
- Flange em PVC de 32 mm
- Mangueira de entrada do O<sub>3</sub> em PVC flexível trançada 1/4"
- Anel de reforço do head space em náilon
- Parafusos rosqueáveis em inox
- Haste rosqueável em inox
- Tê para gases em alumínio de 1/4"