

Tratamento de efluente da atividade automotiva por ozonização convencional e catalítica

Treatment of effluents produced by automotive activities through conventional and catalytic ozonation.

- **Data de entrada:**
30/09/2014
- **Data de aprovação:**
28/08/2015

Marcio Ricardo Salla* | Luciene Oliveira de Paula | Aline Martins Pinheiro

DOI 10.4322/dae.2015.011

Resumo

A lavagem de veículos gera efluentes que conferem alto potencial poluidor aos cursos hídricos. As potencialidades dos processos de ozonização convencional e catalítica na presença de carvão ativado foram avaliadas no tratamento desse efluente, com taxa de aplicação superficial de $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$. Em pH ácido, *in natura* e básico para o efluente, foram avaliados os parâmetros: cor verdadeira, turbidez e DQO. A fim de avaliar o real potencial oxidativo da matéria orgânica pelo processo de ozonização, os estudos de arraste de gases voláteis por meio do borbulhamento de ar comprimido geraram proporções mínimas de arraste. O processo de ozonização convencional apresentou-se eficiente na descoloração do efluente, porém com baixa redução de matéria orgânica. Na ozonização catalítica, as eficiências na redução aumentaram para todos os parâmetros analisados, sugerindo ao carvão ativado elevada capacidade de catalisação na decomposição do ozônio molecular em radical hidroxila e na atuação como adsorvente, não sendo possível, com base nos experimentos realizados, distinguir o mecanismo preponderante.

Palavras-chave: Ozonização convencional. Ozonização catalítica. Efluente da atividade automotiva.

Abstract

Car washing generates effluents that gives high potential polluter to watercourses. The potentiality of the process of conventional ozonation and of catalytic with activated carbon ozonation for residual water treatment of vehicle washing was evaluated with surface application rate of $0.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$. For acid pH, in nature pH e basic pH on the effluent, the true color, turbidity and COD parameters were evaluated. In order to evaluate the actual oxidation potential of organic matter that occurred through the process of ozonation, stripping studies of volatile gases through bubbling compressed air have generated minimum proportions of stripping. Conventional ozonation process was effective on effluent discoloration, however with low reduction of organic matter. The catalytic ozonation increased the removing efficiencies for all analyzed parameters, suggesting that the activated carbon was able to catalyze the decomposition of molecular ozone in hydroxyl radical and acting as an adsorbent. It is not possible, based on these experiments, to distinguish the preponderant mechanism.

Keywords: Conventional ozonation. Catalytic ozonation. Automotive Activities Wastewater.

Marcio Ricardo Salla – Professor doutor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Área: Hidráulica e Saneamento – da Universidade Federal de Uberlândia. *E-mail:* mrsalla@feciv.ufu.br

Luciene Oliveira de Paula – Química. Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Uberlândia. *E-mail:* lucieneop@gmail.com.

Aline Martins Pinheiro – Química. Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Uberlândia. *E-mail:* ampinheiro@feciv.ufu.br.

Endereço para correspondência: *Avenida João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1Y, Sala 1Y-237, Bairro Santa Mônica, CEP 38400-902, Uberlândia/MG

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, verificou-se no Brasil um crescimento acentuado do número de veículos em circulação em função de incentivos fiscais às indústrias automobilísticas (SILVA, 2012), fazendo com que os impactos ambientais negativos provenientes dos processos de manutenção e lavagem aumentassem consideravelmente.

A lavagem de veículos é uma atividade realizada, principalmente, em empresas de transporte de passageiros e cargas, lava rápidos comerciais, postos de combustíveis e empresas de logística. Nela, utiliza-se elevado volume de água, cujos efluentes gerados apresentam alto potencial poluidor devido à presença dos surfactantes, óleos e graxas, metais pesados, materiais orgânicos e sólidos totais suspensos (CARISSIMI, 2007; RUBIO; ZANETI, 2009; ROSA et al., 2011).

Segundo a NBR 14605 (ABNT, 2010), efluentes oleosos são os resíduos oriundos das operações comumente realizadas em postos, como abastecimento de veículos, descarga de combustíveis, lavagem de veículos, troca de óleo e serviços gerais que contribuem com resíduos oleosos, enquadrando-se, portanto, no tipo de efluente aqui estudado. São efluentes caracterizados pela presença de hidrocarbonetos derivados do petróleo, que, quando lançados no corpo receptor sem tratamento prévio, são responsáveis pela sua contaminação com benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno. Tais elementos são considerados cancerígenos e/ou tóxicos, capazes de causar diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, podendo resultar na mortandade da biota aquática e/ou terrestre.

A única exigência legal dos órgãos ambientais quanto ao tratamento desse tipo de efluente são as caixas separadoras de água e óleo, nas quais os valores mínimos dos parâmetros de qualidade da água para lançamento em rede coletora não são atendidos. É frequente o uso conjunto de flou-

ção, flotação e filtração em escala-piloto e real para o tratamento de efluente da atividade automotiva (HAMADA; MIYAZAKI, 2004; MAGALHÃES, 2005; CARISSIMI, 2007; RUBIO; ZANETI, 2009; ET-CHEPARE, 2012).

O processo oxidativo via ozônio tem sido amplamente utilizado no tratamento de efluentes domésticos (SILVA, 2008; SOARES, 2007; SALLA, 2006, entre outros) e industriais (KERN, 2012; KRAUSE, 2009; SOUZA, 2009; ASSALIN et al., 2006; SILVA, 2006). Contudo, não há na literatura estudos da utilização de ozônio no pós-tratamento de efluente advindo da atividade automotiva. É nessa vertente que o presente artigo é direcionado.

OBJETIVOS

A falta de estudos relacionados ao tratamento do efluente da atividade automotiva por ozonização convencional e catalítica motivou o presente estudo. Nesse contexto, foi avaliada a capacidade oxidativa da ozonização convencional e catalítica na presença de Carvão Ativado (CA) como catalisador para diferentes valores de pH, utilizando cor verdadeira, turbidez e Demanda Química de Oxigênio (DQO) como parâmetros de análise.

Também, sabendo que a redução da matéria orgânica ocasionada pelo borbulhamento de um gás oxidante advém da capacidade oxidativa desse gás e do arraste de gases voláteis, foi avaliada previamente a parcela de remoção de matéria orgânica volátil por meio do borbulhamento de ar comprimido como gás inerte.

METODOLOGIA

Nesta seção, são feitas descrições do efluente da atividade automotiva, do aparato experimental, das configurações e dos parâmetros analisados.

Efluente da atividade automotiva

O efluente foi coletado em uma empresa do setor de transporte rodoviário de passageiros, na cidade de Uberlândia (MG), mesorregião do Triângulo

Mineiro, proveniente do setor de lavagem de veículos, abastecimento, troca de óleo e borracharia. O processo de lavagem na empresa é mecanizado do tipo *rollover*, com produtos de base ácida e detergente alcalino desengraxante.

O tratamento dos efluentes líquidos oleosos gerados na lavagem é constituído apenas por gradeamento (retenção de sólidos grosseiros), caixa de areia (deposição de sólidos suspensos) e separador água/óleo (retenção de óleos livres). Após o tratamento, o efluente é lançado na rede pública coletora.

As amostras foram coletadas no último compartimento do sistema de tratamento de efluente da empresa e acondicionadas em recipientes de polietileno de alta densidade (PEAD), com capacidade individual de 25 L, tendo o número de recipientes variado entre dez e 20 em cada coleta.

As coletas se iniciaram no mês de março de 2013 e a última coleta ocorreu no mês de março de 2014.

No total, foram realizadas 14 coletas, sendo uma por mês, com exceção de duas coletas realizadas no mês de abril de 2013.

Aparato experimental

A coluna foi construída com uma tubulação de acrílico de 172 mm de diâmetro interno, 5 mm de espessura de parede e 2 m de altura (Figura 1). A tubulação em acrílico facilitou a visualização das bolhas ascensionais e o adequado funcionamento do difusor microporoso. A base da coluna foi formada por uma placa circular de acrílico, com diâmetro de 190 mm e espessura de 10 mm, fixada a um anel de acrílico com o mesmo diâmetro externo e espessura e vedada por meio de parafusos igualmente distanciados ao longo do perímetro do anel. As instalações hidráulicas ilustradas na Figura 1 possibilitaram o enchimento da coluna, a recirculação do líquido contido na coluna e seu esvaziamento.

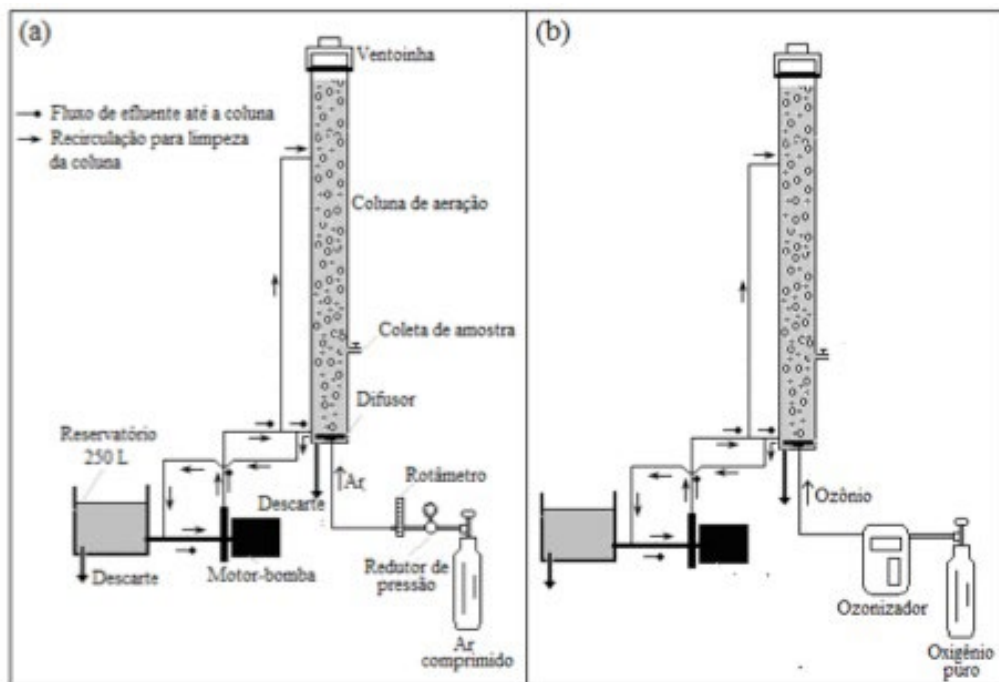


Figura 1 – Aparato experimental do estudo de arraste de gases (a) e de ozonização (b).

Foi utilizado um difusor com material microporoso em formato de disco, com diâmetro de 150 mm, capaz de gerar bolhas finas de 1 a 3 mm, cujos diâmetros reduzidos são fundamentais na otimização do processo de transferência de massa gás-líquido. O conjunto motor-bomba de 1/3 cv foi utilizado para promover a entrada do efluente na coluna e a recirculação de água na limpeza da sua parede interna.

A ventoinha instalada no topo da coluna permitiu a quebra das espumas formadas no processo de borbulhamento, em que os gases presentes no interior das bolhas foram liberados e o efluente carregado pela espuma retornou à coluna, evitando seu transbordamento.

A coleta das amostras borbulhadas foi feita por meio de uma estrutura de acrílico, dotada de registro e instalada na parede lateral da coluna a uma distância de 250 mm da base (Figura 1).

Nos estudos de arraste de gases, um rotâmetro graduado de 200 até 2.000 L/h possibilitou o ajuste fino da vazão do gás afluente de ar comprimido à coluna e um redutor de pressão propiciou o controle adequado da pressão do gás, evitando danos ao difusor (conforme Figura 1a). Nos estudos de ozonização, foi utilizado um equipamento gerador de ozônio a partir de oxigênio puro (conforme Figura 1b), mantendo-se a produção de ozônio de 1,8 gO₃/h, fixando-se a vazão de ozônio injetada em 60 L/h e a concentração de ozônio em 30 mgO₃/L.

Utilizou-se o equipamento gerador de ozônio da empresa Ozone & Life, modelo O&L 3.0 RM, com capacidade máxima de produção de ozônio de 1,8 gO₃/h, concentração regulável manualmente e regulador de fluxo de oxigênio adaptável no cilindro de oxigênio com dez fluxos (0 até 1 L/min). A geração de ozônio advém de uma descarga elétri-

ca (efeito corona) em oxigênio puro transportado em tubo dielétrico, sendo a molécula de oxigênio transformada em molécula de ozônio a partir da adição de um átomo de oxigênio.

Configurações dos ensaios

Os trabalhos experimentais foram realizados em três etapas, com matriz do efluente distinta em cada etapa. Na primeira etapa, foi estudado o arraste de matéria orgânica volátil por meio do borbulhamento de ar comprimido; na segunda, a capacidade oxidativa da ozonização convencional; e, na terceira, a capacidade oxidativa da ozonização catalítica na presença de CA como catalisador de reação. O estudo prévio do arraste de gases na primeira etapa, ou seja, o arraste de matéria orgânica volátil por meio do borbulhamento de um gás inerte, no caso, o ar comprimido, foi necessário para quantificar a proporção de redução da matéria orgânica volátil via arraste nos experimentos de ozonização realizados na segunda e terceira etapas. Isso permitiu avaliar a capacidade oxidativa do ozônio em sua fase molecular e radicalar.

Independentemente da etapa estudada, a sequência metodológica foi mantida. O efluente foi lançado em um reservatório de 250 L de capacidade e, posteriormente, bombeado até a coluna de acrílico para o início de cada experimento (ver Figura 1). No presente estudo, trabalhou-se com escoamento descontínuo (batelada). A fim de reter sujidade e pequena parcela de lodo carregado durante a coleta, o efluente foi coado em tecido de malha grossa, tendo uma grade com tela servido de apoio. Esse processo foi realizado para reter impurezas grosseiras e, conseqüentemente, evitar danos ao difusor.

A Tabela 1 traz as configurações experimentais para as três etapas estudadas.

Tabela 1 – Configurações experimentais.

Variável	Arraste de gases voláteis	Ozonização convencional	Ozonização catalítica
Nível líquido (m)	0,5/1,0/1,5	0,5	0,5
Vazão de gás (L/h)	500/1000/1500/2000	60	60
Dose de ozônio (mg/L)	---	30	30
CA (g/L)	---	---	0,0 [*] /1,0/2,0
Tempo de contato (min)	0/5/20	0/5/20/40/60/90	0/5/20/40/60/90
pH	<i>In natura</i>	3,0/ <i>In natura</i> /10,0	3,0/ <i>In natura</i>
Nº de análises	Quadruplicata	Triplicata	Duplicata

Nota: * Sem CA, com pH *in natura*. Possibilitou comparar a ozonização convencional com a catalítica.

Na primeira etapa, foram utilizados três níveis líquidos (0,5, 1,0 e 1,5 m) e, para cada um, avaliaram-se quatro vazões (500, 1.000, 1.500 e 2.000 L/h). Em cada experimento, em que se fixaram o nível líquido e a vazão de gás, o pH do efluente foi mantido inalterado (*in natura*) e as amostras foram coletadas no tempo zero, 5 e 20 min após o início do borbulhamento. O tempo máximo de contato de 20 min adotado na primeira etapa foi definido após testes preliminares, que comprovaram ausência na redução da DQO para tempos maiores. As análises laboratoriais na primeira etapa foram realizadas em quadruplicata.

Em função da limitada pressão de ozônio na saída do equipamento gerador, para evitar a entrada de efluente líquido na tubulação de gás (o que também evidencia falhas no mecanismo de retenção líquida do difusor utilizado), foi fixado o nível líquido em 0,5 m nos estudos da segunda e terceira etapas. Ainda na segunda e terceira etapas, foi utilizada a máxima capacidade de produção de ozônio permitida pelo equipamento, igual a 1,8 gO₃/h, fixando-se a vazão de ozônio injetada em 60 L/h e a concentração de ozônio em 30 mgO₃/L.

Nos estudos da segunda etapa, foram avaliadas as influências do pH do efluente *in natura*, ácido e básico, enquanto, na terceira, a escolha do pH ácido e *in natura* teve relação direta com os resultados obtidos na ozonização convencional. O ajuste do pH ocorreu pela adição de ácido sulfúrico 98% na acidificação e hidróxido de sódio 50% na alcalinização. Na segunda e terceira etapas, as amo-

stras foram coletadas no tempo zero, 5, 20, 40, 60 e 90 min após o início do borbulhamento, com as análises laboratoriais realizadas em triplicata. Na terceira etapa, foram estudadas as influências das dosagens de 1,0 e 2,0 g de CA pulverizado para cada litro de efluente. As dosagens de CA requeridas em cada experimento foram feitas previamente no reservatório de 250 L (ver Figura 1), por meio de mistura com o efluente e bombeamento posterior até a coluna de ozonização.

Nas três etapas, para cada tempo de contato, foram coletados 250 mL de amostra para as análises dos parâmetros DQO, turbidez e cor verdadeira.

Foram seguidas as recomendações estabelecidas pela American Public Health Association (APHA, 2012) – *Standard methods for the examination of water and wastewater* – para as análises dos parâmetros.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Arraste de gases voláteis

O arraste por injeção de gás (*gas stripping*) é uma tecnologia de remoção por borbulhamento de um gás inerte (neste artigo, foi utilizado ar comprimido), que permite a transferência de contaminantes orgânicos voláteis da fase líquida para a fase gasosa, sendo eliminados do meio líquido pela quebra das bolhas na superfície da coluna líquida. O arraste é fundamentado nos conceitos inerentes à transferência de massa líquido-gás, permitindo que compostos indesejáveis contidos nos efluentes, como amônia, ácido sulfídrico e

compostos orgânicos voláteis, sejam removidos (DONAIRE, 2007; FERRAZ, 2010).

O ar comprimido apresenta baixíssima capacidade oxidativa, podendo ocasionar a redução da matéria orgânica apenas pelo processo de arraste. O efluente de atividade automotiva apresentou DQO bruta de 213 ± 20 mgO₂/L para as configurações experimentais escolhidas. O arraste de matéria orgânica volátil por meio do borbulhamento de ar comprimido ocorreu em baixas proporções, variando entre 3% e 5% após 20 min de tempo de contato entre as bolhas ascensionais e o efluente, não sendo detectado um comportamento preferencial do nível líquido e da vazão no arraste de gases. Acredita-se que a redução de DQO obtida está relacionada ao arraste do gás amônia presente no efluente.

Ozonização convencional

O efluente bruto apresentou as seguintes características no estudo da ozonização convencional: 198 ± 46 mg PtCo/L para a cor verdadeira, 171 ± 44 UNT para a turbidez e 367 ± 60 mgO₂/L para a DQO.

Os resultados da ozonização convencional foram analisados a partir da média de eficiência na redução dos experimentos em triplicata. A Figura 2 ilustra a variação do valor e da eficiência na redução da cor verdadeira, turbidez e DQO ao longo do tempo de contato entre as bolhas ascensionais de ozônio e o efluente na ozonização convencional. Para todos os ensaios, existiu uma relação direta entre o tempo de contato e a eficiência na redução dos parâmetros.

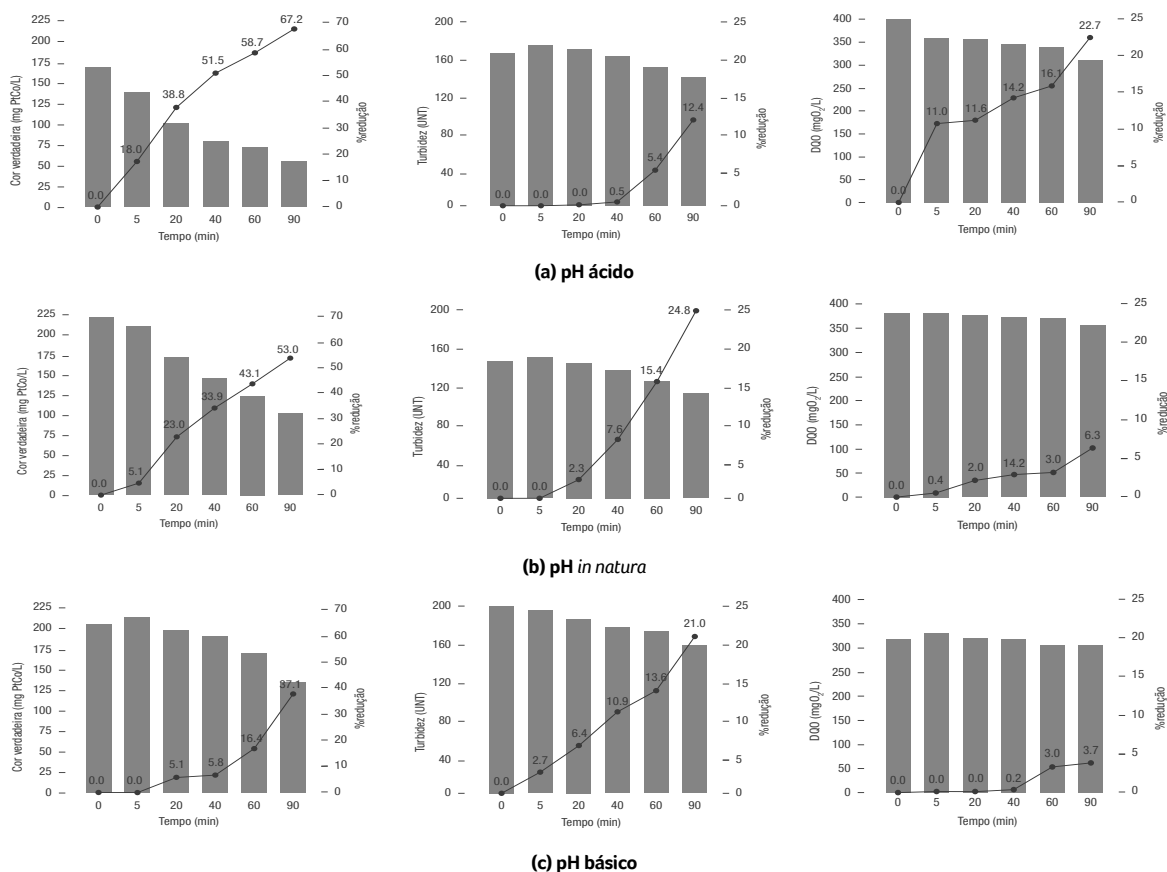


Figura 2 – Variação do valor e da eficiência na redução (em %) dos parâmetros cor verdadeira, turbidez e DQO na ozonização convencional para: (a) pH ácido, (b) pH *in natura* e (c) pH básico.

Apesar da elevada capacidade oxidativa do ozônio, as configurações experimentais estudadas não levaram a uma considerável eficiência na redução de DQO após 90 min de tempo de contato, igual a 22,7% para pH ácido, 6,3% para pH *in natura* e 3,7% para pH básico (Figura 2). Essas baixas eficiências na redução de DQO estão relacionadas à limitada capacidade de produção de ozônio para o equipamento utilizado (1,8 gO₃/h) e à possibilidade de geração de subproduto da ozonização, de cadeia orgânica menos complexa, mas ainda com lenta oxidação.

Segundo Gottschalk et al. (2009) e McMurry (2011), a ozonização apresenta maior eficiência na oxidação de compostos nucleofílicos insaturados com alta densidade eletrônica, com destaque aos alquenos, alquinos e anéis aromáticos. No decorrer da interação desses compostos com o ozônio, ocorrem a transferência eletrônica e a formação de subprodutos da oxidação incompleta, os quais geralmente possuem uma disponibilidade de elétrons menor e são mais recalcitrantes ao ataque do ozônio.

Observou-se que, para as amostras com pH ácido, houve maior redução da cor verdadeira em comparação ao pH *in natura* e ao pH básico. De acordo com a Figura 2, após 90 min de tempo de contato entre o ozônio e o efluente de atividade automotiva, as reduções de cor verdadeira foram de 67,2%, 53,0% e 37,1%, respectivamente, para pH ácido, *in natura* e básico. A descoloração foi causada pela clivagem oxidativa dos grupos cromóforos, por via direta ou indireta. A clivagem dessas ligações duplas conjugadas e de outros grupos funcionais faz com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível do espectro eletromagnético. Conforme Cheng et al. (2011), a característica estrutural dos compostos orgânicos causadores de cor advém dos cromóforos, como C=C, C=O, C=N e N=N. Como o ozônio é um forte oxidante, reduz a cor verdadeira do efluente pela destruição de ligações insaturadas.

A eficiência do ozônio na redução da cor tem sido comprovada em diversos trabalhos, mesmo quando os corantes estão presentes em matrizes complexas, como, por exemplo, efluentes industriais têxteis. Shu et al. (1994) e Lin e Liu (1994) observaram uma excelente descoloração de efluentes têxteis em tempos reduzidos de ozonização. Por outro lado, a eficiência do ozônio não foi tão elevada com relação à diminuição da concentração do carbono orgânico total do efluente.

A ozonização do efluente em meio ácido (reação direta) removeu mais eficientemente a cor verdadeira e DQO do que em meio básico (reação indireta). De forma geral, houve elevada redução de cor verdadeira e limitada redução de DQO.

O efluente bruto estudado contém materiais coloidais e suspensos, responsáveis, respectivamente, pela presença da cor verdadeira e turbidez. Com relação ao parâmetro turbidez, foram observadas as reduções de 12,4%, 24,8% e 21,0%, respectivamente, para pH ácido, *in natura* e básico.

Uma simples comparação na redução da turbidez para o nível líquido de 0,5 m, entre os experimentos de arraste de gases por meio do borbulhamento de ar comprimido e a ozonização convencional, mostra que as eficiências foram similares, apesar de a vazão de injeção do ozônio (60 L/h) ter sido 8,3 vezes inferior à vazão de injeção nos experimentos de arraste de gás (500 L/h). O fato de as eficiências serem similares revela que as espumas formadas pelo borbulhamento do ar comprimido e do ozônio, nas quais os materiais coloidais e suspensos estão adsorvidos, retornam à massa líquida. Saliencia-se que a colocação de um reservatório auxiliar coletor de espumas impediria esse retorno.

Ozonização catalítica

O efluente bruto utilizado no estudo da ozonização catalítica apresentou melhor qualidade quando comparado com o efluente da ozonização convencional, com as seguintes características: 49 ±

23 mg PtCo/L para a cor verdadeira, 25 ± 22 UNT para a turbidez e 100 ± 51 mgO₂/L para a DQO. Nesta fase do estudo, em função da acentuada variação na qualidade do efluente, foram realizados também ensaios sem a adição de CA, o que possibilitou a comparação entre a ozonização catalítica e a convencional.

Os resultados da ozonização catalítica foram analisados a partir da média de eficiência na redução para os experimentos em duplicata, utilizando a mesma matriz de efluente. A Figura 3 ilustra a variação do valor e da eficiência na redução da cor verdadeira, turbidez e DQO ao longo do tempo de contato entre as bolhas ascensionais de ozônio e o efluente na ozonização catalítica e convencional. De forma geral, de acordo com a figura, a ozonização catalítica apresentou maior eficiência na redução da cor verdadeira, turbidez e DQO em comparação com a ozonização convencional. Para todos os ensaios, existiu uma relação direta entre o tempo de contato e a eficiência na redução dos parâmetros.

Focando, agora, apenas na ozonização catalítica, foi observado que o ensaio em pH ácido com adição de 2 g/L de CA alcançou maiores eficiências na redução para os parâmetros cor verdadeira e turbidez, de 100% e 92,3%, respectivamente (Figura 3e).

A maior eficiência na redução da DQO foi observada no ensaio em pH ácido com adição de 1 g/L de CA, igual a 60,7% após 90 min de contato (Figura 3c). No ensaio em pH ácido com adição de 2 g/L de CA, a eficiência na redução foi de 41,2% após os mesmos 90 min (Figura 3e). As diferenças de eficiência nesses dois ensaios estão relacionadas com a concentração de DQO no efluente bruto, que foi aproximadamente o dobro no ensaio em pH ácido com adição de 1 g/L de CA. A maior

concentração de DQO no efluente bruto aumenta a presença de matéria orgânica de rápida oxidação, o que leva a uma maior eficiência na redução desse parâmetro.

Soares (2006) constatou elevada descoloração de corante ácido na ozonização catalítica com CA, apesar da limitada oxidação dos compostos orgânicos. Faria et al. (2005), em estudo da ozonização de um efluente têxtil, após 60 min de borbulhamento, alcançaram 8,9% na redução de COT para a ozonização convencional e 20,7% na ozonização catalítica com presença de CA. A descoloração do efluente após 15 min de ozonização na presença de CA foi de aproximadamente 100%.

De acordo com Jans e Hoigne (1998), Beltrán et al. (2002) e Soares (2006), o CA atua como adsorvente no processo e é capaz de catalisar a decomposição do ozônio molecular em espécies altamente reativas na fase aquosa.

A Figura 4 traz a relação entre massa de DQO reduzida e massa de ozônio aplicada ($\text{mgDQO}_{\text{reduzida}} / \text{mgO}_{3\text{ aplicada}}$) em função do tempo de contato para todos os ensaios em triplicata na ozonização convencional e duplicata na ozonização catalítica. No cálculo dessa relação, foi considerado que todo o ozônio aplicado foi consumido, uma vez que não foi medida a concentração de saída desse gás (*off gas*).

De acordo com Peña et al. (2003) e Salla (2006), a oxidação da matéria orgânica por ozonização ocorre até o limite da relação entre massa de DQO reduzida e massa de ozônio aplicada igual a 2. Focando no tempo de contato de 5 min, observa-se que a relação $\text{mgDQO}_{\text{reduzida}} / \text{mgO}_{3\text{ aplicada}}$ superior a 2, com pico de 4,2 (Figura 4), é representada pela oxidação química pela hidroxila e pelo ozônio molecular e também pelo arraste de gases voláteis

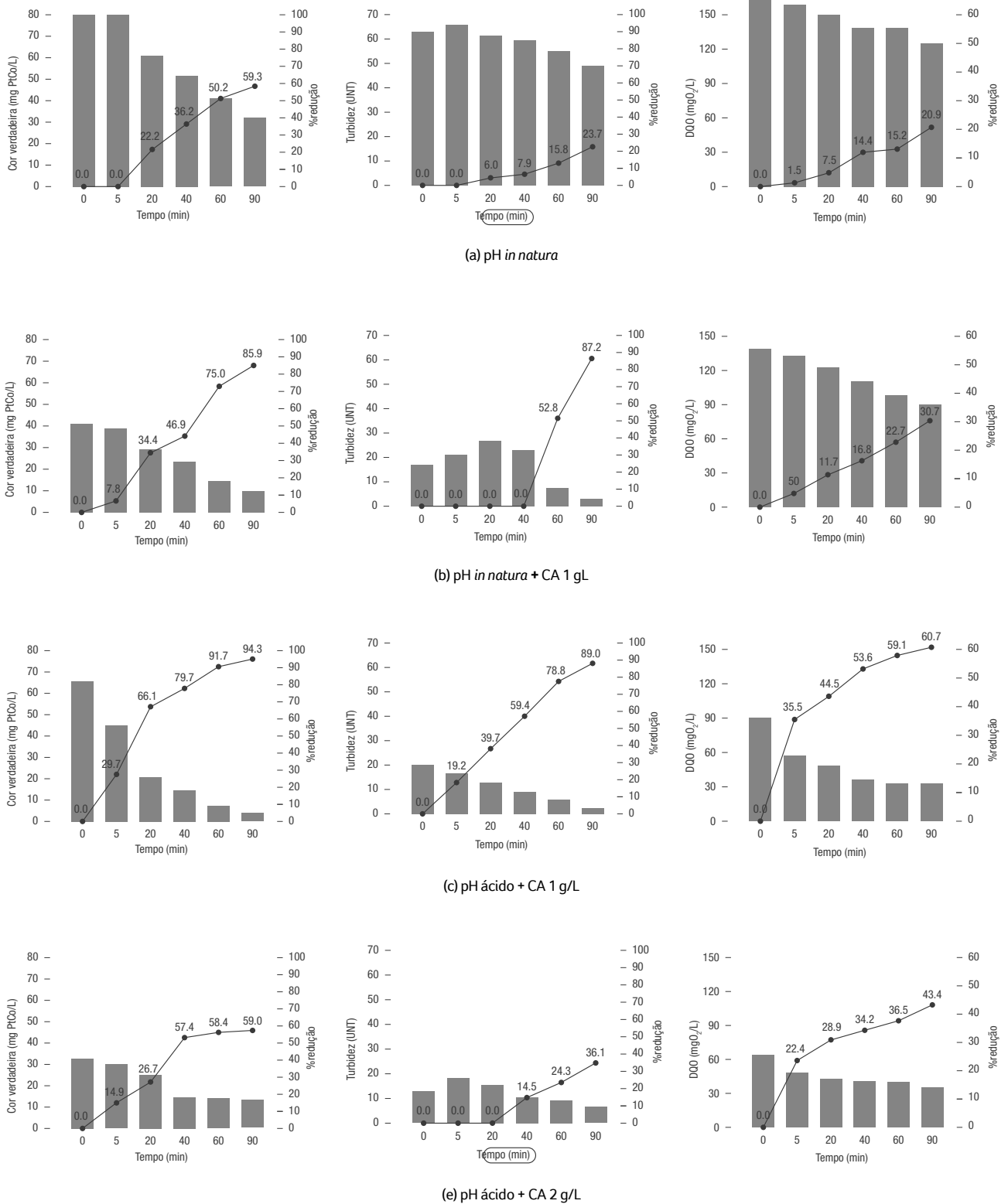


Figura 3 – Variação do valor e da eficiência na redução (em %) dos parâmetros cor verdadeira, turbidez e DQO na ozonização catalítica para: (a) pH *in natura*, (b) pH *in natura* + CA 1 g/L, (c) pH ácido + CA 1 g/L, (d) pH *in natura* + CA 2 g/L e (e) pH ácido + CA 2 g/L.

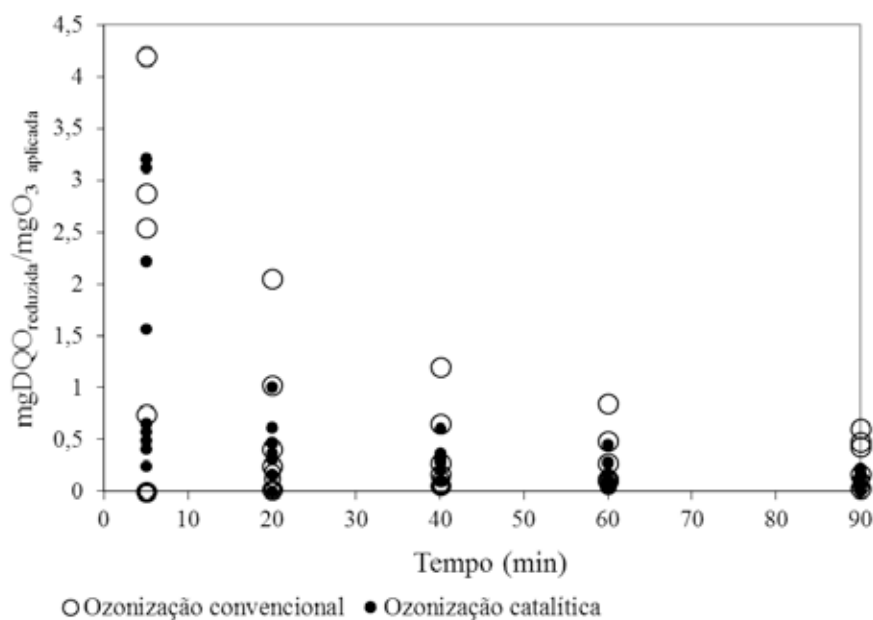


Figura 4 – Relação entre $\text{mgDQO}_{\text{reduzida}}/\text{mgO}_{3\text{aplicada}}$ em função do tempo de contato na ozonização convencional e catalítica.

presentes no meio líquido. Ainda na Figura 4, para os demais tempos de contato e para todos os ensaios, a relação foi mantida sempre inferior a 2, evidenciando a ocorrência apenas da oxidação química da matéria orgânica.

CONCLUSÕES

No efluente industrial de lavagem automotiva estudado, para as configurações experimentais escolhidas, infere-se que o arraste de matéria orgânica volátil em proporções mínimas por meio do borbulhamento de ar comprimido ocorreu pela eliminação do gás amônia.

A eficiência do processo de ozonização depende diretamente do pH (que determina o oxidante predominante, ozônio ou radical hidroxila), do tipo de contaminante e da complexidade da matriz.

Entretanto, por si só, a ozonização convencional não foi capaz de prover um elevado grau de mineralização do efluente, o que é mostrado pelas pequenas taxas na redução de DQO.

Com a adição de CA no processo de ozonização, as eficiências de remoção aumentaram para todos os parâmetros analisados. Atribui-se isso à capacidade do CA de catalisar a decomposição do ozônio molecular em radical hidroxila e à sua atuação como adsorvente no processo, não sendo possível, com base nos experimentos realizados, distinguir o mecanismo preponderante.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14605** Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis — Sistema de drenagem oleosa -Parte 2:Projeto, metodologia de

dimensionamento de vazão, instalação, operação e manutenção para posto revendedor. Rio de Janeiro, 2010.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington DC, 2012.

ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L.; DURÁN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. **Química Nova**. v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.

BELTRÁN, F. J. et al. Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon. **Ozone: science & engineering**. v. 24, n. 4, p. 227-237, 2002.

CARISSIMI, E. **Desenvolvimento do Reator Gerador de Flocos (RGF): aspectos teóricos e aplicações no tratamento e reúso de águas e efluentes**. 2007. 180p. Tese (Doutorado em

Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2007. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp102395.pdf>>. Acesso em: 08 abr. 2014.

CHENG, L. H. et al. Effect of Ozone Enhanced Flocculation on the Treatment of Secondary Effluent. **Procedia Environmental Sciences**. v. 10, p. 555-560, 2011.

DONAIRE, P. P. R. Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea. 2007. 101f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

ETCHEPARE, R. G. **Integração de processos no tratamento de efluentes de lavagem de veículos para reciclagem de água**. 2012. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. **Water research**, v. 39, n. 8, p. 1461-1470, 2005.

FERRAZ, F. M. **Recuperação da amônia liberada no processo de "air stripping" aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários**. 2010. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications**. 2 ed. Wiley International Edition. 378p. 2009. ISBN 97-835-2731-9626.

HAMADA, T.; MIYAZAKI, Y. Reuse of carwash water with a cellulose acetate ultrafiltration membrane aided by flocculation and acti-

vated carbon treatments. **Desalination**, v. 169, n. 3, p. 257-267, 2004.

JANS, U.; HOIGNE, J. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. **Ozone: science & engineering**, v. 20, n.1, p. 67-90, 1998.

KERN, D. I. **Avaliação da eficiência da ozonização fotocatalítica no tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar, por meio de ensaios ecotoxicológicos e genotóxicos**. 2012. 142f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

KRAUSE, L. G. T. **Degradação do Antibiótico Sulfametoxazol por Ozonização e Avaliação da Atividade Antibacteriana**. 2009. 92f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LIN, S. H.; LIU, W. Y. Treatment of Textile Wastewater by Ozonation in a Packed-Bed Reactor. **Environmental Technology**, v.15, n. 4, p.299-311. 1994.

MAGALHÃES, A. F. R. **Proposição, implantação, partida e ajustes de reatores biológicos e físico-químicos para tratamento e reciclagem de efluentes de lavadores de veículos em escala real**. 2005. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005.

MCMURRY, J. **Química orgânica**. 7.ed. vol.2. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 1280 p.

PENA, M. et al. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. **Chemosphere**, v.51, p.893-900, 2003.

ROSA, L. G. et al. Caracterização de águas residuárias oriundas de empresas de lavagem de veículos e impactos ambientais. **Revista Ambiente & Água**, v. 6, p. 179-199, 2011.

RUBIO, J.; ZANETI, R. N. Treatment of washrack wastewater with water recycling by advanced flocculation-column flotation. **Desalination and Water Treatment**, v. 8, n. 1-3, p. 146-153, 2009.

SALLA, M.R. **Sistema de ozonização em esgoto de reator anaeróbio: estudo da hidrodinâmica e das respostas oscilantes de DQO**. 2006. 446f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006.

SHU, H.; HUANG, C.; CHANG, M. Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of acid red 1 and acid yellow 23. **Chemosphere**, v. 29, n. 12, p. 2597-2607, 1994.

SILVA, A. C. Degradação de corante em meio salino por ozonização. 2006. 199f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006.

SILVA, G. H. R. **Formação de aldeídos e trihalometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário.** 2008. 401f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2008.

SILVA, C. S. G. Considerações acerca do Licenciamento Ambiental de Postos de Revenda de Combustíveis. **Jus Navigandi**, ano 17, p. 01-02, 2012. Disponível em: <<http://jus.com.br/revista/texto/21932>>. Acesso em: 20 fev. 2015.

SOARES, L. V. **Ozonização de esgoto sanitário: estudo da hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de microorganismos indicadores.** 2007. 249f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2007.

SOARES, O. S. G. P. **Tratamento em contínuo de efluentes corados por ozonização catalítica.** 2006. 172f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2006.

SOUZA, F. B. **Remoção de Compostos Fenólicos de Efluentes Petroquímicos com Tratamentos Sequenciais e Simultâneos de Ozonização e Adsorção.** 2009. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2009.