



FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



Eric Batista Barbosa

Aplicação de sistema multibarreira para o tratamento de efluente biotratado

Limeira - SP
2021



FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



Eric Batista Barbosa

Aplicação de sistema multibarreira para o tratamento de efluente biotratado

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Renato Falcão Dantas

Limeira - SP
2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia
Luiz Felipe Galeffi - CRB 8/10385

B234a Barbosa, Eric Batista, 1996-
Aplicação de sistema multibarreira para o tratamento de efluente biotratado /
Eric Batista Barbosa. – Limeira, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Renato Falcão Dantas.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Carbono ativado. 2. Processo oxidativo avançado. 3. Tratamento de
efluentes. I. Dantas, Renato Falcão, 1978-. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Tecnologia. III. Título.

Informações adicionais, complementares

Título em outro idioma: Application of multibarrier system for the treatment of biotreated effluent

Palavras-chave em inglês:

Carbon, activated

Advanced oxidation process

Wastewater treatment

Área de concentração: Tratamento de efluentes

Titulação: Bacharel

Banca examinadora:

Renato Falcão Dantas [Orientador]

Dagoberto Yukio Okada

Patrícia Prediger

Data de entrega do trabalho definitivo: 12-07-2021

FOLHA DE APROVAÇÃO

Trabalho de Monografia do aluno Eric Batista Barbosa apresentado na Faculdade de Tecnologia – FT, da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP em 12/07/2021 e aprovado pela Banca Examinadora composta pelos professores:

Prof. Renato Falcão Dantas

Prof. Dagoberto Yukio Okada

Prof.^a Patrícia Prediger

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por me proporcionar a oportunidade de estudar por todos esses anos. Agradeço ao meu professor e orientador Renato Falcão Dantas pelos anos de parceria e orientação, que nos renderam duas iniciações científicas e um artigo do qual sou coautor intitulado “Combined AOP/GAC/AOP systems for secondary effluent polishing: Optimization, toxicity and disinfection”, publicado na revista Separation and Purification Technology de fator de impacto igual a 5,77. Agradeço à Dra. Débora Antonio Silva, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, que durante a minha primeira iniciação científica auxiliou-me e me ensinou muito. Agradeço à Dra. Jacqueline Malvestiti, por toda a ajuda e apoio em minhas iniciações científicas. Agradeço à Doutoranda Mariana Granzoto, do nosso Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (OXLAB), por toda a atenção e apoio durante muitos dos trabalhos no laboratório. Agradeço ainda ao Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante, também um membro muito importante do OXLAB, pela atenção e ensinamentos que me ajudaram a realizar este trabalho. Agradeço ao meu amigo Leonardo Toriello que me auxiliou a usar a formatação correta deste documento. Agradeço à minha namorada Cibele Naomi Iwamoto por todo apoio. Por último, mas não menos importante, agradeço a toda minha família por todo o suporte e confiança durante esta longa jornada da graduação, em especial ao meu querido Avô, por ter sido meu maior guia e exemplo durante toda minha vida.

RESUMO

É de sumo conhecimento da comunidade científica que os processos oxidativos avançados (POAs) são amplamente estudados como um processo avançado para emprego nos tratamentos de efluentes e águas, principalmente com a finalidade de remover os diversos contaminantes que podem comumente estar presentes nas águas residuárias. Os POAs são processos muito eficientes, principalmente em termos de remoção de contaminantes e desinfecção, porém visando a uma aplicação em escala real, tais processos apresentam limitações, principalmente em relação aos custos econômicos envolvidos, tais como gastos energéticos. Nesse contexto, recentemente, estudos publicados vêm demonstrando a eficiência dos sistemas denominados de multibarreiras ou barreiras múltiplas (MB) para o tratamento de água potável e de efluentes. Esses sistemas tendem a combinar as características mais importantes de cada tecnologia, visando a reduzir os custos, agregando a eficiência de cada tecnologia e testando variadas combinações para se obter a melhor combinação de custo e eficiência. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi analisar a eficiência e o custo de funcionamento de quatro configurações diferentes de tratamento multibarreiras, alterando os estágios oxidativos de cada configuração. Para isso, os experimentos foram realizados com o efluente biotratado da estação de tratamento de esgotos Água da Serra, localizada no município de Limeira, São Paulo. Os experimentos foram realizados em batelada de 1L para cada combinação estudada: (i) O_3 +GAC+ O_3 ; (ii) O_3 +GAC+ H_2O_2 /UV; (iii) H_2O_2 /UV+GAC+ H_2O_2 /UV e (iv) H_2O_2 /UV+GAC+ O_3 , utilizando 3,4 mg L⁻¹ de ozônio em cada unidade e 45 mg L⁻¹ de H_2O_2 na unidade H_2O_2 /UV por 5 min de tratamento. A eficiência dos sistemas multibarreiras foi verificado analisando-se parâmetros físico-químicos, tais com o pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST), UV-254, cor, turbidez e alcalinidade. Os resultados demonstraram que as configurações O_3 +GAC + O_3 e H_2O_2 /UV+GAC+ O_3 foram as mais eficientes na remoção de DQO, removendo, aproximadamente, 90% da matéria orgânica e obtendo um custo em nível de escala de laboratório de R\$ 26,52 e R\$ 43,91 por m³ de efluente tratado, respectivamente. Vale destacar que esse trabalho de investigação de sistemas de MB para tratamento de efluentes é importante pois cria barreiras para garantir que mesmo com a falha de alguma unidade de tratamento

o efluente apresente altos índices de tratamento e conseqüentemente que seja seguro para descarte e/ou que possa ser utilizado em reuso.

Palavras-Chave: Carvão Granular Ativado, Processos Oxidativos Avançados, Multibarreiras, Ozônio, Matéria orgânica.

ABSTRACT

It is common knowledge of the scientific community that advanced oxidative processes (POAs) are widely studied as an advanced process for use in effluent and water treatments, mainly with the purpose of removing the various contaminants that may commonly be present in wastewater. AOPs are very efficient processes, mainly in terms of contaminant removal and disinfection, but aiming at a real-scale application, such processes have limitations, especially in relation to the economic costs involved, such as energy expenditures. In this context, recently, published studies have demonstrated the efficiency of systems called multibarriers or multiple barriers (MB) for the treatment of drinking water and effluents. These systems tend to combine the most important characteristics of each technology, aiming to reduce costs, adding the efficiency of each technology and testing various combinations to obtain the best combination of cost and efficiency. In this setting, the objective of this work was to analyze the efficiency and cost of operation of four different configurations of multibarrier treatment, changing the oxidative stages of each configuration. For this, the experiments were carried out with the biotreated effluent from the Água da Serra sewage treatment plant, located in the municipality of Limeira, São Paulo. The experiments were carried out in a 1L batch for each combination studied: (i) O_3 +GAC+ O_3 ; (ii) O_3 +GAC+UV/H $_2$ O $_2$; (iii) UV/H $_2$ O $_2$ +GAC+UV/H $_2$ O $_2$ and (iv) UV/H $_2$ O $_2$ +GAC+ O_3 , using 3.4 mg L $^{-1}$ ozone in each unit and 45 mg L $^{-1}$ H $_2$ O $_2$ in the UV/H $_2$ O $_2$ unit for 5 min of treatment. The efficiency of multibarrier systems was verified by analyzing physical-chemical parameters, such as pH, chemical oxygen demand (WFD), biochemical oxygen demand (BOD), total suspended solids (TSS), UV-254, color, turbidity and alkalinity. The results showed that the O_3 +GAC+ O_3 and UV/H $_2$ O $_2$ +GAC+ O_3 configurations were the most efficient in the removal of WFD, removing approximately 90% of organic matter and obtaining a laboratory scale-level cost of R\$ 26.52 and R\$ 43.91 per m 3 of treated effluent, respectively. It is worth mentioning that this research work of MB systems for effluent treatment is important because it creates barriers to ensure that even with the failure of some treatment unit the effluent presents high rates of treatment and consequently that it is safe for disposal and/or that it can be used in reuse.

Keywords: Granular Activated Carbon, Advanced Oxidative Processes, Multibarriers, Ozone, Organic Matter.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Padrões de qualidade para as categorias de água de reuso.	14
Tabela 2- Configurações de tratamento analisadas.	26
Tabela 3- Parâmetros Físico-químico das configurações analisadas.	34
Tabela 4- Remoção de DQO e UV-254 de cada processo isolado.	37
Tabela 5- Custo hora em R\$ dos equipamentos.	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma tratamento de água de reuso Califórnia.	16
Figura 2- ETE Água da Serra.	24
Figura 3- Fluxograma ETE Água da Serra.	25
Figura 4- Sistema POA – GAC - POA.	34

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Remoção dos parâmetros físico-químicos para as configurações analisadas.....	35
Gráfico 2- Relação de remoção por custo de tratamento.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS

GAC	Carvão Ativado Granular
POAs	Processos Oxidativos Avançados
MB	Multibarreira
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
MBRs	Sistemas Biorreatores de Membrana
UV	Radiação Ultravioleta
OR	Osrose Reversa
SST	Sólidos Suspensos Totais
UF	Ultrafiltração
NF	Nanofiltração
MF	Microfiltração

LISTA DE UNIDADES

mg/L	Miligrama por Litro
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
UFC/100mL	Unidades Formadoras de Colônia por 100 mililitros
Ovos/L	Ovos por Litro
(o) cistos/L	Oocistos e Cistos por Litro
dS/m	DeciSiemens por Metro

SIGLAS

SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresa
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	13
3.1 ÁGUA DE REUSO NO ÂMBITO LEGAL, LEGISLAÇÕES.....	13
3.2. POAs.....	16
3.3 SISTEMA MULTIBARREIRA E ÁGUA DE REUSO	19
3.4. A UTILIZAÇÃO DA ÁGUA DE REUSO E SEUS IMPACTOS NO MEIO SOCIAL, ECONÔMICO E TECNOLÓGICO.....	22
4. METODOLOGIA	24
4.1 SISTEMA DE TRATAMENTO	27
4.1.1 APLICAÇÃO DE OZÔNIO.....	27
4.1.2 GAC	28
4.2 ANÁLISES.....	28
4.2.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	28
4.2.2 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)	29
4.2.3 ABSORBÂNCIA DE UV-254	30
4.2.4 MEDIÇÃO DE pH.....	31
4.2.5 TURBIDEZ	31
4.2.6 ALCALINIDADE	32
4.2.7 SÓLIDOS TOTAIS	32
4.2.8 COR	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6. CONCLUSÃO.....	41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1. INTRODUÇÃO

A escassez de recursos hídricos nos dias de hoje, bem como sua crescente demanda, faz com que este bem findável seja amplamente discutido nos meios acadêmicos e gradativamente inovações tecnológicas são implementadas nos serviços de saneamento com o objetivo de fornecer uma água mais limpa através do desenvolvimento de sistemas mais eficientes.

Os serviços de saneamento são fundamentais para a preservação da vida e da saúde da população, dado que a ausência de tratamento de águas residuárias favorece a proliferação de doenças de veiculação hídrica, tais como cólera, amebíase e diarreias por *Escherichia Coli*, além de contribuir com a degradação dos recursos hídricos (Salgado e Araújo, 2017). Uma forma muito simples e cada vez mais utilizada de minimizar os impactos ambientais atrelados à captação de água e ao lançamento de efluentes é o reuso, que pode ocorrer de forma direta, quando há uma finalidade específica, e indireta através da reintrodução deste no ambiente (rios, reservatórios) de forma controlada e objetivando o benefício social.

A utilização de efluente tratado como água de reuso é uma prática importante para muitas áreas urbanas, a fim de que seja possível aumentar o fornecimento de água para a agricultura e a indústria (Warsinger et. al., 2018), sendo que o reuso (indireto) da água já é aplicado nos EUA, Europa e em outros países.

No Brasil, os processos mais comuns de tratamento de água e esgoto são os físico-químicos e os biológicos, e apesar destes serem suficientes para enquadrar os parâmetros de lançamento na legislação que exige uma remoção mínima de 60% de DBO, não são capazes de remover todos os poluentes orgânicos e inorgânicos não especificados pela legislação vigente (Verlicchi et. al., 2012).

Tecnologias que podem ser aplicadas no tratamento de efluentes apresentam alto custo econômico e costumam atender a demandas específicas. Portanto, o desenvolvimento de novos sistemas, que objetivam o reuso de efluente, são fundamentais para a garantia da preservação dos recursos hídricos e para que as altas demandas sejam atendidas, principalmente em países com problemas graves de déficit de água. Outro problema encontrado é a grande variedade de contaminantes que podem estar presentes no efluente, sendo que a remoção está associada aos níveis de tratamento e eficiência obtida (Von Sperling, 2013).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) fazem parte das tecnologias utilizadas para promover um tratamento eficiente, capaz de remover satisfatoriamente a matéria orgânica e os contaminantes que possam estar presentes nos efluentes, e que são dificilmente removidos por processos convencionais de tratamento. Os POAs são processos baseados na geração de espécies reativas, principalmente os radicais hidroxila (HO^\bullet) como agente oxidante. Esses radicais apresentam um grande potencial de degradação da matéria orgânica, englobando os contaminantes orgânicos (Fiorezi et. al., 2014). Entretanto, o emprego dos POAs implica altos consumos energéticos e de material oxidante, acarretando um alto custo de implementação (Moser et. al., 2018). A aplicação dos POAs traz muitas vantagens, todavia, além de apresentar um custo relativamente mais alto do que outros métodos de tratamento, se a mineralização não for atingida, ou seja, a transformação do composto em CO_2 , H_2O , ânions inorgânicos, pode ocorrer também a formação de subprodutos mais tóxicos que o composto inicial. No entanto, quando esta técnica é integrada a um sistema multibarreira, com várias etapas, agrega-se segurança ao produto final, como por exemplo, o emprego do carvão granular ativado (GAC) como uma etapa, que é capaz adsorver os subprodutos gerados pelos POAs.

O sistema composto por POAs e GAC possibilita um tratamento eficiente e seguro, uma vez que a unidade de tratamento de carvão ativado tem sua capacidade de adsorção incrementada quando combinada aos POAs (Franquini, 2010). Esses sistemas combinados são promissores para o tratamento de efluentes, pois reúnem as características de cada processo unitário de forma a potencializar o tratamento e obter uma água de reuso de boa qualidade. O desafio na utilização de tal sistema consiste na otimização das configurações envolvidas no processo de forma a se utilizar a menor quantidade de material, energia e obtendo maior remoção dos poluentes.

No presente estudo, o sistema de multibarreiras foi configurado de quatro formas diferentes, alterando os estágios oxidativos iniciais e finais. Alternativamente, as diferentes unidades foram operadas individualmente para avaliar a eficiência de cada configuração e após as referidas combinações.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente estudo foi analisar a eficiência e o custo de funcionamento de quatro configurações diferentes de tratamento multibarreiras em efluente biologicamente tratado, sendo estas: (i) O₃+GAC+O₃; (ii) O₃+GAC+ H₂O₂/UV; (iii) H₂O₂/UV+GAC+H₂O₂/UV e (iv) H₂O₂/UV+GAC+O₃, analisando-se o grau de remoção dos parâmetros físico-químicos, tais como pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST), UV-254, cor, turbidez e alcalinidade. Adicionalmente, avaliar a eficiência de tratamento de cada unidade de forma separada. Com isso, este estudo tem objetivo de determinar quais técnicas apresentam o melhor custo-benefício em uma escala laboratorial.

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

3.1 ÁGUA DE REUSO NO ÂMBITO LEGAL, LEGISLAÇÕES.

Atualmente, não há legislações que regulamentam o uso e os padrões da água de reuso no Brasil, no entanto, no estado de São Paulo a Resolução conjunta SES/SIMA Nº 01, de 13 de fevereiro de 2020, fornece diretrizes para auxiliar o reuso direto não potável de água, para fins urbanos, provenientes de estações de tratamento de esgoto sanitário. Os padrões de qualidade são divididos em duas classes:

A- Reuso Irrestrito Não Potável;

B- Reuso Restrito Não Potável;

Onde para a classe A é permitido o uso estritamente para os fins de:

- 1- Irrigação paisagística;
- 2- Lavagem de logradouros e outros espaços públicos e privados;
- 3- Construção civil;
- 4- Desobstrução de galerias de água pluvial e redes de esgotos;
- 5- Lavagem de veículos;
- 6- Combate ao incêndio.

Já para a classe B, é estritamente permitida a utilização para os fins de 1 a 5. Os padrões de qualidade de água de reuso segundo SES/SIMA Nº 01, de 13 de fevereiro de 2020 estão descritos conforme a Tabela 1 abaixo

Tabela 1- Padrões de qualidade para as categorias de água de reuso.

PADRÕES DE QUALIDADE		CATEGORIAS DE ÁGUA DE REUSO	
Parâmetro	Unidade de Medida	Classe A Reúso Irrestrito Não Potável	Classe B Reúso Restrito Não Potável
pH	-	6 a 9	6 a 9
DBO _{5,20}	mg/L	≤ 10	≤ 30
Turbidez	UNT	≤ 2 ≤ 0,2 para sistema de filtração por membrana	-
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	≤ 0,5 para sistema de filtração por membrana	≤ 30
Coliformes termotolerantes ou E. coli	UFC/100mL	Não detectável Não detectável	200 ≤ 120
Ovos de helmintos ou Ovos viáveis de Ascaris sp.	Ovos/L	< 1 < 0,1	1 0,1
Cloro Residual Total (CRT)	mg/L	≥ 1 ≥ 0,5 para sistema de filtração por membrana	≥ 1
Giardia e Cryptosporidium	(o) cistos/L	Não detectável	-
Cloreto	mg/L	≤ 106	≤ 350
Condutividade elétrica (CE)	dS/m	≤ 0,7	≤ 3,0
RAS	-	< 3	3 a 9
Boro	mg/L	≤ 0,7	≤ 2,0

Fonte: Resolução conjunta SES/SIMA nº 01, (2020).

Para os demais estados e locais onde não há uma regulamentação, é muito comum a adoção de parâmetros internacionais e de orientações técnicas, através de manuais criados por instituições públicas e privadas, como os materiais de conservação e reuso de água na indústria, fornecidos gratuitamente pelo Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE).

A legislação brasileira de recursos hídricos, de acordo com as normas apresentadas no Histórico da legislação hídrica no Brasil da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2020), foi baseada na legislação francesa de recursos hídricos. Nessa legislação, a preservação dos rios é tida como a maior preocupação, sendo assim, os maiores esforços estão direcionados para a racionalização do uso

primário da água. Nas referidas normas, são estabelecidas políticas públicas e diretivas para o seu controle (Almeida, 2011).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), no ano de 1992, publicou uma norma a fim de regular e orientar o reuso da água para locais em que não houvesse uma regulamentação local. (MALINOWSKI, 2006).

De acordo com a agência de saneamento da Califórnia¹, “Placas de Água de São Francisco” (2020), a água de reuso em São Francisco é regulamentada pelo Código de Regulamentos da Califórnia Título 22, divisão 4, capítulo 3 Critérios de reciclagem de água, regulamentada pela Lei de Controle de Qualidade da Água de Porter-Cologne de 1969 e pela Política de Reciclagem de Água de 2019 do Conselho de Controle de Recursos Hídricos do Estado.

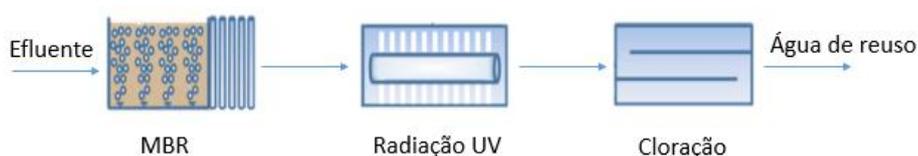
O Título 22 lista 40 tipos de usos específicos para a água de reuso na Califórnia, sendo estes divididos entre reuso direto planejado e reuso indireto planejado. O reuso direto planejado ocorre quando o efluente, após o tratamento, é encaminhado diretamente ao ponto de descarga como, por exemplo, uso em irrigações de parques. Já o reuso indireto planejado, ocorre quando o efluente, depois de tratado, é descarregado em um corpo hídrico para ser diluído e utilizada a jusante em alguma atividade controlada de benefício à sociedade. De maneira geral, a água de reuso, segundo os critérios do Título 22, deve manter uma média de turbidez de 2 UNT, durante um período de 24 horas, não exceder 5 UNT, em período superior à 5 % do período analisado, e nunca exceder 10 UNT. No caso em que o efluente tenha sido tratado através de membranas de osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração ou nanofiltração, os seguintes critérios devem ser seguidos: Não exceder a 0,2 UNT, em 5 % do tempo analisado, e nunca exceder a 0,5 UNT. Sendo também uma exigência, em todos os usos, que o sistema de tratamento tenha pelo menos uma etapa de desinfecção.

Os padrões de tratamento de águas residuais são definidos e aplicados pelos nove conselhos regionais de controle de qualidade da água do estado, em consulta com o Departamento de Saúde Pública da Califórnia (Water Education, 2020). O Conselho Estadual de Água da Califórnia rege o licenciamento de projetos de água reciclada, desenvolve critérios de reuso de água, analisa e aprova os relatórios de engenharia do Título 22 para o uso de água reciclada.

¹ Cf.: https://www.waterboards.ca.gov/sanfranciscobay/water_issues/programs/wastewater.html

No tratamento das águas de reuso, fazem-se obrigatórios os processos de tratamento primário, tratamento biológico, sedimentação secundária, coagulação, filtração e desinfecção. Para que sejam atendidos os critérios rigorosos estabelecidos, como, por exemplo, a presença de vírus e de metais pesados, o sistema utilizado na Califórnia para o tratamento de efluentes, com finalidade de reuso, envolve um sistema de multibarreiras. O sistema mais comumente utilizado nesse local para o tratamento da água de reuso envolve Bio Reator de Membrana (MBR), radiação UV e cloração, conforme ilustrado pela Figura 1.

Figura 1- Fluxograma tratamento de água de reuso Califórnia.



Fonte: Adaptado de National Blue Ribbon Commission.

3.2. POAs

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias de oxidação que geram os radicais hidroxila (HO^\bullet), como agente oxidante, que possuem alto poder de oxidação de cerca de 2,8 V, ademais, esses radicais não são seletivos e atacam qualquer composto orgânico, levando a sua degradação e, muitas vezes, atingindo completa mineralização, ou seja, transformação do composto em CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos. Tais processos são muito eficientes na degradação de substâncias com alta estabilidade, alta toxicidade e/ou baixa biodegradabilidade, substâncias conhecidas por serem dificilmente removidas através de técnicas convencionais. No entanto, os POAs ainda são tecnologias alternativas e de difícil aplicação em escala real devido ao seu alto custo e complexidade de funcionamento (Malvestiti *et. al.*, 2018).

Além da remoção de contaminantes e de matéria orgânica em geral, os POAs são muito eficientes na inativação de bactérias, tais como a *E.coli* e de coliformes totais. Entretanto, na presença de nitratos e carbonatos, esses processos têm sua capacidade de desinfecção reduzida devido ao fato desses íons serem agentes sequestrantes de radicais (Malvestiti *et. al.*, 2018). As tecnologias de POAs mais utilizadas atualmente para estudos com matriz real são o processo de ozonização e a

combinação da radiação UV com o oxidante peróxido de hidrogênio (H₂O₂), denominado de processo UV/ H₂O₂.

O Ozônio (O₃) é um forte oxidante, comumente utilizado na desinfecção de águas e efluentes e também para remover os poluentes orgânicos via oxidação (Papageorgiou et al., 2017). O ozônio pode interagir com os compostos orgânicos por dois mecanismos principais: (1^o) ataque direto do O₃ por interações eletrofílicas com grupos funcionais específicos, principalmente ligações duplas e anéis aromáticos do composto orgânico, sendo esse método conhecido como ozonólise (Dantas et al., 2008); (2^o) agindo indiretamente, em que primeiro ocorre a decomposição de O₃ na água, levando à formação de HO•, que ataca os compostos orgânicos, ocasionando a rápida e não seletiva oxidação da matéria orgânica e dos poluentes presentes no meio (Buffle et al., 2006).

Uma vez que a geração de radicais HO• via decomposição do ozônio é relativamente baixa, é necessária a combinação desse elemento com algum outro oxidante, tais como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e/ou radiação UV para acelerar a geração dos radicais HO• (Legrini et al., 1993; Camelo e Bermond, 1998).

Conforme estudos reportados na literatura, com destaque para o estudo de Legrini et al., 1993; Camelo e Bermond, 1998, que avaliaram a proporção de O₃ e H₂O₂, a melhor combinação foi obtida para uma proporção maior de O₃/H₂O₂ (2/1), que se mostrou mais eficiente na remoção de matéria orgânica do que uma proporção (1/2). Uma provável explicação é que a dose aumentada de O₃ modifica a estrutura dos compostos orgânicos hidrofóbicos e/ou de alto peso molecular, transformando-os em compostos hidrofílicos e de menor tamanho. A influência da razão de O₃/H₂O₂ bem como a dosagem de cada reagente também foram confirmadas em outros estudos por serem fatores altamente influentes sobre a eficiência do processo de O₃/H₂O₂ na mineralização de compostos orgânicos (Yoon et al., 2014; Wu e Englehardt, 2015).

Segundo Yoon et al., 2014; Wu e Englehardt, 2015, a adição de H₂O₂ ao processo de ozonização ajuda aumentar as taxas de degradação de poluentes orgânicos, acelerando a decomposição de O₃ em HO• de acordo com a reação apresentada na Equação 1:



A aplicação da radiação UV envolve o uso de fonte de luz ultravioleta artificial, geralmente através de lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão,

que emitem em um comprimento de onda máximo de 254 nm. Nessa técnica, a degradação da matéria orgânica ocorre através da fotólise, ou seja, por fotodecomposição, que dependerá da capacidade dos compostos direcionados para a absorção da luz emitida (Goslan et al., 2006).

É comumente conhecido que os POAs que utilizam a combinação UV + H₂O₂ são processos bem estabelecidos e amplamente estudados por muitos pesquisadores para melhorar significativamente a eficiência de remoção da matéria orgânica em águas e efluentes (Wang et al., 200), devido ao alto rendimento quântico com geração de dois radicais HO• para cada molécula de H₂O₂, conforme demonstrado pela Equação 2:



A combinação dessas duas técnicas resulta no aproveitamento da atividade fotocatalítica da radiação UV e no forte poder oxidativo, através de radicais HO• gerados pela dissociação fotocatalítica do H₂O₂ (Rosenfeldt et al., 2006).

Os estudos reportados por Sarathy et al., 2011; Ling e Wang, 2011 mostraram as mudanças nas propriedades estruturais da matéria orgânica quando submetidas aos processos de H₂O₂/UV, sendo mais econômico do que utilizar as técnicas de forma separada, na degradação de uma mesma quantidade de matéria orgânica. Dessa maneira, relatou-se que o processo de H₂O₂/UV foi responsável pela diminuição do tamanho molecular da fração de matéria orgânica, geração de compostos mais biodegradáveis, incluindo aldeídos, ácidos carboxílicos, aminoácidos e álcoois de baixo peso molecular, redução da carga de aromáticos, da matéria orgânica e diminuição da hidrofobicidade.

A combinação da ozonização com membranas filtrantes é muito utilizada com o objetivo de agregar segurança ao processo, uma vez que o ozônio é capaz de degradar os poluentes presentes mesmo em pequenas quantidades, compostos que as membranas não são capazes de reter (Abdul et. al., 2017).

A ozonização utilizada como um pré-tratamento potencializa a filtração por membranas, pois este é capaz de atribuir maior permeabilidade ao efluente tratado, reduzindo em até 97% a concentração de biopolímeros e 84% de substâncias húmicas (Abdul et. al., 2017), além dos contaminantes emergentes que podem estar presentes no efluente.

Outra combinação possível e muito promissora envolve a combinação de POAs com técnicas de adsorção. Nessa vertente, diferentes POAs são combinados com várias técnicas de adsorção para se estudar a remoção da matéria orgânica. Tais processos incluem normalmente a combinação de ozonização, UV, H₂O₂ e H₂O₂/UV com adição de carvão ativado. Em um estudo realizado por Mortazavi et al., 2010 que relaciona a aplicabilidade da ozonização com carvão mineral na remoção de substâncias húmicas, foi avaliada a combinação de carvão vegetal com diferentes POAs, estudando as seguintes configurações: H₂O₂-carvão vegetal; O₃-carvão vegetal; O₃/H₂O₂- carvão vegetal e O₃/H₂O₂-carvão vegetal. Os resultados mostraram que, sob várias condições de pH, a adição de uma etapa de adsorção com carvão ativado, ajudou a aumentar as taxas de degradação 1,5 vezes mais do que a utilização de uma etapa única de POAs.

Outro estudo relevante realizado por Silva et al., 2021 relaciona diferentes técnicas de POAs combinadas a uma etapa de adsorção por carvão ativado granular (GAC) no polimento de efluente biotratado, onde foram analisados os sistemas: O₃-GAC-O₃; O₃/H₂O₂-GAC-O₃/H₂O₂; H₂O₂/UV-GAC-H₂O₂/UV. Os resultados indicaram uma remoção de 89% de UV-254 para o sistema O₃-GAC-O₃, seguido de uma remoção de 83% na combinação O₃/H₂O₂-GAC-O₃/H₂O₂ e 78% para H₂O₂/UV-GAC-UV/H₂O₂. Neste estudo também foram analisados os efeitos de remoção de UV-254 e matéria orgânica usando apenas os POAs: O₃; O₃/H₂O₂; H₂O₂/UV, onde foi obtido uma remoção menor que 70 % em todas as análises.

3.3 SISTEMA MULTIBARREIRA E ÁGUA DE REUSO

Alguns problemas fundamentais na utilização de água de reuso são o custo e, para muitos casos, a necessidade de testes de validação de processos associados à garantia de que patógenos e produtos químicos, presentes na água em questão, sejam todos removidos a níveis que não provoquem efeitos agudos ou crônicos de saúde, e ou danos ao meio ambiente no processo de reaproveitamento da água (Scales et. al., 2019). Para os patógenos, muitas instituições validaram uma série de processos para remoção a níveis mínimos, como exemplo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), utiliza procedimento especializado para tratamento de água de reuso com remoção de protozoário *Cryptosporidium* (USEPA 2018). Esse tipo de validação, muito usado também por diversos órgãos

regulamentadores ao redor do mundo, necessita de barreiras capazes de promover tal remoção e do acompanhamento dessas práticas de forma a garantir que elas ocorram da maneira apropriada (Hunter Water, 2005).

Há anos, o sistema multibarreira (MB) é aplicado na produção de água potável em todo o mundo. A utilização de barreiras busca a otimização das capacidades de remoção de poluentes do sistema como um todo. Esses sistemas agregam segurança ao tratamento, em que devem ocorrer processos físico-químicos como a coagulação, floculação, sedimentação e desinfecção, que acontecem ao longo do tratamento, agregando a cada processo unitário um grau de segurança, pois se em um estágio ocorrer qualquer tipo de falha, a etapa posterior irá garantir que os poluentes que passaram por ela sejam retidos (Zhang et. al., 2017). Dentre essas barreiras podem-se citar como etapas os sistemas de biorreatores de membrana (MBRs), radiação UV, ozonização, carvão ativado granular (GAC), carvão ativado biológico (BAC), cloração, ultrafiltração e osmose reversa (Water Secure, 2018). Tais processos reduzem a necessidade de testes regulares de conformidade microbianos, desde que se tenha comprovado a integridade das barreiras utilizadas, o que reduz significativamente os custos para produção da água de reuso (Scales et. al., 2019).

A osmose reversa (OR) constitui-se como uma tecnologia central no reuso de água, no entanto, sua alta demanda energética é uma desvantagem muito grande. Por isso, quando o foco se encontra na remoção de patógenos, essa tecnologia é substituída pelos POAs, que se apresentam como uma tecnologia mais econômica para esse fim (Lefebvre, 2018).

O princípio de separação na maioria das membranas é através da filtração seletiva de influentes por poros de diferentes tamanhos. Sendo assim o desempenho de separação é baseado nas faixas de tamanho de certos constituintes comuns encontrados na água e no tamanho efetivo dos poros da membrana (Warsinger et. al., 2018). A remoção de constituintes alvo de uma solução aquosa em sistemas de membrana pode variar significativamente e depende de muitos fatores, incluindo propriedades físico-químicas, tipos de membrana e condições operacionais. Os processos de membrana podem ser classificados em diferentes categorias, baseado em diferentes critérios, incluindo a configuração da membrana, o tipo de material que a constitui, força motriz, mecanismo de separação e faixa de tamanho dos constituintes removidos. Atualmente existem quatro tipos principais de membrana para tratamento de águas residuais a padrões de potabilidade, e são classificadas em

ordem de diminuição dos tamanhos dos poros. À medida que os poros ficam menores os processos precisam de mais força motriz ou pressão. As tecnologias são frequentemente classificadas como baixa pressão: Microfiltração (MF); Ultrafiltração (UF), e alta pressão: nanofiltração (NF); Osmose reversa (OR).

Os processos de MF e UF são classificados como processos de baixa pressão por trabalhar em uma pressão inferior a 2 bar. A separação por MF ocorre principalmente através do efeito de peneiração, devido ao tamanho relativamente pequeno dos poros (0,1 – 1 μm), limitando-se principalmente à remoção de coloides suspensos ou partículas, bactérias que tenham um tamanho superior a abertura dos poros (Warsinger et. al., 2018).

As membranas de UF também apresentam a remoção de parâmetros através do efeito de peneiração, mas têm uma faixa de separação maior do que a MF (0,01 – 1 μm) e dependendo do tamanho dos poros podem remover partículas, patógenos, vírus e coloides (Zhang et. al., 2017).

Os processos de NF e OR são muito semelhantes, pois foram projetados para remover constituintes químicos dissolvidos, incluindo sais. Requerem altas pressões hidráulicas e utilizam materiais de membrana semelhantes. A NF remove praticamente os mesmos compostos que a RO, no entanto, em menor grau. Embora a NF raramente seja utilizada em processos de reutilização potável, as estações de tratamento estão considerando-a como alternativa de menor energia para RO. Ambas as membranas são capazes de remover de forma efetiva vírus, protozoários, bactérias e apresentam uma taxa de remoção de matéria orgânica total da ordem de 90 a 98% (Warsinger et. al., 2018).

Uma grande desvantagem nos processos que utilizam membrana para reaproveitamento potável é o incrustamento, e o custos envolvidos com o processo, levando em consideração o processo de limpeza das membranas. Além disso, os processos de membranas por si só não muito eficientes na remoção de todos os contaminantes importantes como certos produtos farmacêuticos e cosméticos, disruptores endócrinos, pesticidas, retardantes de chama, entre outros poluentes orgânicos persistentes (Warsinger et. al., 2018). Dessa forma, as tecnologias de membranas são frequentemente combinadas com outras tecnologias de filtração, como a adsorção por GAC que aumenta a eficiência do tratamento e reduz os custos operacionais, na medida que impede a ocorrência de incrustamento preservando a vida útil das membranas (Warsinger et. al., 2018). A adsorção por GAC é um passo

importante no aproveitamento potável, por remover pequenas quantidades de compostos perigosos como compostos orgânicos solúveis e metais pesados.

A classificação é feita através do tamanho das partículas, o GAC apresenta partículas maiores que 0,1 mm de diâmetro, o carvão ativado em pó (PAC) tem diâmetro de partículas menores que 0,074 mm. Sendo o GAC muito utilizado em sistemas para reutilização potável devido a menor custo e menor risco de incrustação de poros das membranas em etapas posteriores (Zhang et. al., 2017). O GAC é eficaz na remoção de compostos com hidrofobicidade alta e moderada como hormônios e esteroides. Dessa forma, o GAC otimiza as taxas de remoção de matéria orgânica total, fósforo, turbidez e ainda adsorve outros compostos perigosos que possam estar no efluente, como subprodutos formados nos processos oxidação por POAs (Warsinger et. al., 2018).

3.4. A UTILIZAÇÃO DA ÁGUA DE REUSO E SEUS IMPACTOS NO MEIO SOCIAL, ECONÔMICO E TECNOLÓGICO.

O acelerado crescimento das populações e as condições climáticas semiáridas contribuem para que o gerenciamento dos recursos hídricos se torne cada vez mais complexo, sendo um desafio para as agências de saneamento ao redor do mundo, que trabalham incessantemente para garantir o fornecimento às futuras gerações (Aldaco-Manner et. al., 2019). Em um cenário no qual a tecnologia e a ciência caminham juntas para desenvolvimento de novas metodologias de obtenção de recursos hídricos, as políticas públicas devem acompanhar essa importante ascensão com a intenção de incentivar o seu desenvolvimento (Manner et. al., 2019). Os avanços tecnológicos tornam possível e viável o tratamento de efluente para utilização como água de reuso e até a capacidade de gerar água potável. Muitas pesquisas evidenciaram tais avanços, destacando aqui os estudos de Adin e Asano, 1998; Fabres et. al., 2017; Azis et. al., 2017; Wen et al., 2015, de forma a possibilitar que projetos de reaproveitamento de água se tornassem cada vez mais utilizados em todo o mundo. A análise econômica da água de reuso a torna atrativa, uma vez que o seu custo é inferior se comparado a outras fontes, quando usadas para tal fim, o que evidencia seus benefícios no âmbito econômico (Otoo et. al., 2015).

Desde a década de 1970, as ciências sociais demonstram grande esforço para que a aceitação pública da reutilização de água a níveis comunitários e individuais, se

torne cada vez menos um tabu e mais uma realidade necessária (Hurlimann, 2007; Po et. al., 2005; Lohman Milliken, 1985). A importância dessa grande esfera do conhecimento, diante da aceitação pública da água de reuso, está na identificação das variáveis significativas capazes de impactar na aceitação popular, uma vez que sem isso os esforços das agências de saneamento seriam reduzidos, pois não seria possível tal utilização de maneira forçada. Embora tais estudos sejam de grande importância para compreender os hábitos das pessoas, eles exploram pouco sobre a questão das políticas públicas no reuso de água (Manner et. al., 2019).

O tratamento de água para reuso é muitas vezes composto por processos de tratamento primário, onde é feita a remoção de sólidos grosseiros, tratamento biológico, sedimentação secundária, coagulação, filtração e desinfecção.

A etapa de tratamento que envolve o GAC (filtração) é eficaz na remoção de diferentes compostos orgânicos hidrofóbicos, assim como nos inorgânicos, tais como nitratos, nitritos, sulfatos e cloretos. As partículas removidas no GAC são de ordem acima de 0,1 nm. Quando combinado em uma configuração MB, o GAC é comumente empregado para se reterem compostos nos quais, de outra forma, se envolveriam membranas de micro ou de nanofiltração. Quando combinados em um sistema, MB os POAs complementam as etapas de membrana e GAC auxiliando-os na eliminação de sabores, odores, cor, matéria orgânica e desinfecção, bem como na degradação de compostos persistentes que podem estar presentes no efluente (EPA, 2012). Além disso, esse tipo de combinação pode reduzir os custos do tratamento.

Abordagens baseadas na ozonização H_2O_2/UV com sistemas MB não são apenas promissoras como métodos eficazes para o tratamento terciário das águas residuais urbanas, mas também são economicamente viáveis para a modernização das estações de tratamento de esgoto. Existem poucos estudos práticos sobre essas interações disponíveis na literatura e a maioria deles envolve até duas etapas de tratamento (Silva et. al., 2021).

Recentemente, trabalhos demonstraram avanços nos sistemas multibarreiras, utilizando combinações de três ou mais unidades de tratamento avançados diferentes, tais como membrana/ O_3 /GAC/UV, membrana/ H_2O_2 -UV /Oxidação Úmida, O_3 / H_2O_2 -BAC- H_2O_2 -UV, O_3 -GAC/ H_2O_2 -UV e H_2O_2 -UV,-GAC- O_3 (Ruéda-Márquez et. al., 2016; Vatankhah et. al., 2019). No entanto, os autores raramente fazem uma discussão aprofundada sobre o papel de cada processo unitário no sistema de tratamento.

4. METODOLOGIA

As análises foram realizadas a partir de amostras de efluente secundário, coletadas na Estação de tratamento de efluentes (ETE) Água da Serra, localizada no município de Limeira, São Paulo. Com o início das suas operações no ano de 2010, a ETE Água da Serra dispõe de tratamento por processo misto anaeróbio mais aeróbio, que utiliza UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente) e lodos ativados. A Figura 2 apresenta uma imagem ilustrando a estação com todas as etapas existentes.

Figura 2- ETE Água da Serra.

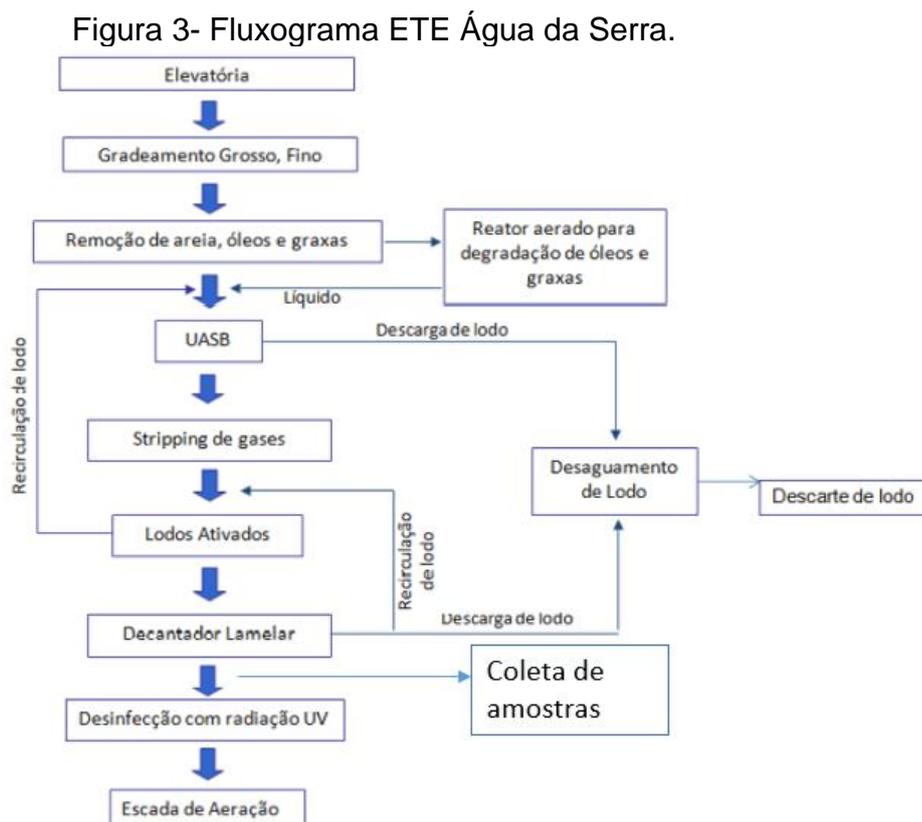


Fonte: brkambiental, (2021).

A ETE Água da Serra foi projetada para atender a uma população de 58.669 habitantes, com vazão média de 130 L/s e vazão máxima de 192 L/s, e seu tratamento é capaz de remover até 99% da carga de poluente inicial. Segundo o plano municipal de Limeira, está previsto um plano de ampliação da ETE para suportar uma vazão média de 260 L/s (<https://www.brkambiental.com.br/limeira/tratamento-de-esgoto>).

A ETE Água da Serra é composta por um tratamento primário, em que é feita a remoção de sólidos grosseiros por meio de gradeamento fino (peneiras rotativas) e desarenador (removedor de areia, óleos e graxas). O tratamento secundário é composto por tratamento biológico, através de reatores UASB, nos quais ocorre a remoção de matéria orgânica como resultado da atividade metabólica realizada pelos microrganismos presentes no meio filtrante. A ETE Água da Serra também dispõe de um digestor aeróbio de gordura, localizado entre o reator UASB e o módulo de lodos ativados, onde também se encontram filtros biológicos para tratamento de gases odoríferos liberados durante o tratamento secundário. O tratamento terciário é realizado através de um sistema de desinfecção por radiação ultravioleta, nessa etapa, é feita a desinfecção do efluente e a remoção de compostos específicos não biodegradáveis.

Para melhor visualização das etapas que constituem a ETE Água da Serra, foi esquematizado um fluxograma representado pela Figura 3.



Para a realização dos experimentos foi coletada amostra de efluente biotratado no final do tratamento secundário, conforme indicado pela seta na Figura 3. A amostra de efluente foi armazenada em 4° C até a realização de todos os experimentos.

Os experimentos foram feitos em forma de batelada em triplicata, realizando o tratamento de 1 L efluente secundário pelo sistema multibarreira, utilizando as configurações apresentadas na Tabela 2. Para avaliar a eficiência das configurações estudadas, as amostras de efluente foram caracterizadas antes do tratamento e no final de cada configuração analisada.

O O₃ foi obtido por meio de um gerador de ozônio (AZONAR), no qual ocorre uma descarga elétrica sob moléculas de oxigênio presentes no ar, produzindo oxigênio atômico, que, por sua vez, se liga a outra molécula de oxigênio, resultando em um gás instável, o ozônio. A concentração de ozônio utilizada foi de 3,4 mg/O₃ L⁻¹ e sua quantificação foi determinada pela técnica indireta de iodometria, em que o ozônio foi borbulhado em uma solução de 2% de iodeto de potássio e depois titulada com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio. O anexo 2 apresenta a metodologia detalhada do experimento de iodometria. Tal concentração foi selecionada, conforme otimização realizada em estudos prévios, desenvolvidos durante a iniciação científica e brevemente apresentadas no Anexo 1. Para obter essa concentração, o efluente foi submetido ao tratamento com ozônio a uma potência de 80% da capacidade total do equipamento e um fluxo na faixa de 50%, por 3 minutos, gerando a concentração de 3,4 mg/O₃ L⁻¹.

A concentração de H₂O₂ utilizada foi de 45 mg L⁻¹ no efluente que ficou em contato com a luz UV durante 5 minutos no sistema. Essa concentração foi selecionada a partir das otimizações realizadas pelo nosso grupo de pesquisa (Malvestiti et. al., 2019).

Tabela 2- Configurações de tratamento analisadas.

TRATAMENTOS	
1	O ₃ + GAC + O ₃
2	O ₃ + GAC + H ₂ O ₂ /UV
3	H ₂ O ₂ /UV + GAC + H ₂ O ₂ /UV
4	H ₂ O ₂ /UV + GAC + O ₃

Fonte: Autor, (2021).

No primeiro MB constituído do sistema O_3 +GAC+ O_3 o efluente foi submetido ao tratamento com ozônio, seguido da filtração pelo GAC (material do GAC é carvão mineral mesoporoso, com granulometria de 0,5-0,8 mm (Via, Brasil)), com auxílio de uma bomba diafragma (Caware; No # PB-4356-075, com pressão de entrada de 125 psi e vazão de 1250 mL min^{-1}), fornecendo uma vazão de 1 L por minuto. Em seguida submetido ao tratamento com ozônio novamente, nas mesmas condições anteriores.

No segundo MB (O_3 +GAC+ H_2O_2 /UV), o efluente foi submetido ao primeiro tratamento com ozônio, nas mesmas condições anteriores descritas; em seguida, a filtração pelo GAC e como terceiro estágio pelo processo H_2O_2 /UV, em que a amostra tratada pela primeiro estágio de ozonização e a seguir pela filtração pelo GAC, foi colocada em um reservatório de 1 litro e conduzida em recirculação com auxílio de uma bomba peristáltica (Provitec AWM 5000) para um fotorreator UVC de 150 mL, operando em recirculação contínua com um fluxo de 300 mL min^{-1} . O reator foi equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (5 W, Atman) emitindo radiação a um comprimento de onda de 254 nm e um fluxo de fótons de cerca de $9,5 \times 10^{-7} \text{ einstein s}^{-1}$ medido por actinometria química (MALVESTITI et. al., 2018).

No terceiro MB(H_2O_2 /UV + GAC + H_2O_2 /UV), primeiramente, o efluente foi tratado pelo sistema H_2O_2 /UV nas mesmas condições anteriores e em seguida foi filtrado no GAC e novamente tratado no sistema H_2O_2 /UV.

No quarto tratamento (H_2O_2 /UV + GAC + O_3), o efluente foi tratado pelo sistema de H_2O_2 /UV, filtrado em seguida pelo GAC e submetido ao tratamento com ozônio, sob as mesmas condições descritas acima.

4.1 SISTEMA DE TRATAMENTO

4.1.1 APLICAÇÃO DE OZÔNIO

A ozonização é uma tecnologia de desinfecção comumente usada no tratamento de água. O O_3 é altamente oxidante, capaz de degradar compostos orgânicos, além de diminuir e/ou eliminar sabor e odor do efluente. A utilização do O_3 , como agente de desinfecção, é promissora devido à sua capacidade de fornecer desinfecção e oxidação de carbono orgânico ao mesmo tempo (APHA, 2012).

A utilização do O₃ para desinfecção é um método muito estudado no meio acadêmico por ainda não se conhecer exatamente todos os compostos que são formados pelo processo, por isso é frequentemente discutido o potencial que o ozônio tem de formar subprodutos, no entanto, ao utilizar o GAC, é assegurado que tais substâncias sejam retidas no elemento filtrante. A redução da capacidade de formação de subprodutos não será abordada pelo presente estudo.

4.1.2 GAC

Carvão Ativado Granular (GAC): O carvão ativado é frequentemente usado em filtros domésticos para remover o gosto, o odor e reduzir a turbidez na água. O GAC é um material poroso, constituído por uma aglomeração de pó de carbono granulométrico, que inclui partículas de formato irregular com tamanhos que variam de 0,2 a 5 mm.

O GAC tem um grande potencial em adsorver as partículas e moléculas na solução, reduzindo em grande parte a matéria orgânica no efluente, e barrando produtos potencialmente perigosos formados na etapa de ozonização. O processo de remoção no GAC ocorre majoritariamente por adsorção, isto é, através de interações físicas e químicas. Na interação química, ocorre o processo de quimissorção, que irá depender da atratividade entre a substância a ser adsorvida e o material utilizado para adsorção, que poderão criar ligações fortes. Já na interação física, ocorre o processo de fisissorção, que está relacionado com a área superficial disponível do material utilizado para adsorção, podendo ser classificada como interação fraca (NASCIMENTO et. al., 2014).

4.2 ANÁLISES

4.2.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é a análise realizada a fim de se determinar a quantidade de oxigênio necessária para degradar a matéria orgânica. As análises de DQO, realizadas no presente estudo, seguiram as técnicas descritas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, que consistiu em aquecer a amostra a 150 °C por duas horas com excesso de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico. Durante esse período, a matéria orgânica (MO) foi oxidada e o dicromato é reduzido formando íons Cr³⁺ (Equação 3). A concentração

desses íons é medida por um método colorimétrico, e, portanto, a quantidade é equivalente à demanda química de oxigênio (APHA, 2012).



As etapas experimentais para realização desta análise são descritas a seguir: Para cada análise realizada adicionou-se com o auxílio de uma micropipeta 1,5 mL da solução de digestão/complexante (dicromato de potássio com sulfato de mercúrio) ao tubo de DQO, posteriormente adicionou-se 3,5 mL da solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata ao mesmo tubo. Adicionou-se então 2 mL da amostra a ser analisada ao tubo de DQO. Para obter-se a solução denominada de branco, adicionou-se em um tubo de DQO 2 mL de água destilada ao invés da amostra. Os tubos foram agitados cuidadosamente para homogeneização e introduzidos no bloco digestor AC750 pré-aquecido a 150°C por 120 minutos, após a digestão aguardou-se os tubos resfriarem. Após este procedimento, foi realizado a leitura das amostras no espectrofotômetro HACH em comprimento de onda fixo em 600 nm. Para determinação das concentrações foi construída uma curva analítica, expressa em mg O₂ L⁻¹.

4.2.2 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)

A Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO) mede a quantidade de oxigênio necessária para se estabilizar a matéria orgânica, em outras palavras, é a quantidade de oxigênio consumida pelos organismos na amostra. As análises de DBO foram realizadas conforme o procedimento descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

Inicialmente preparou-se as soluções condicionantes, sendo elas: tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico. Para preparar o tampão fosfato dissolveu-se 2,125 g de fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄), 5,438 g de fosfato de potássio dibásico (K₂HPO₄), 8,35 g de fosfato de sódio dibásico (Na₂HPO₄.7H₂O) e 0,425 g de cloreto de amônio (NH₄Cl) em 125 mL de água deionizada em balão volumétrico de 250 mL, completando-se até o menisco. A solução de sulfato de magnésio foi preparada adicionando 5,625 g de MgSO₄.7H₂O em 250 mL de água deionizada, utilizou-se um balão volumétrico de 250 mL, completando-se até o menisco. Para o preparo da solução de cloreto de cálcio,

dissolveu-se 6,875 g de CaCl_2 em 250 mL de água deionizada em um balão volumétrico de 250 mL, completando-se até o menisco. Para a solução de cloreto férrico, dissolveu-se 0,063 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada e diluiu em um balão volumétrico de 1L.

Preparou-se a água de diluição, adicionando 1 mL de cada uma das soluções condicionantes para cada litro de água destilada. Deixou-se aerando por 40 a 60 minutos. A partir dos valores de DQO encontrada nas amostras anteriores, foi possível calcular as diluições para DBO, como demonstrado a seguir.

$$\% \text{ Diluição 1 (d1)} = 1200 / \text{DQO}$$

$$\% \text{ Diluição 2 (d2)} = \text{d1} / 2$$

$$\% \text{ Diluição 3 (d3)} = \text{d1} / 4$$

$$\% \text{ Diluição 4 (d4)} = \text{d1} / 8$$

Preparou-se as diluições calculadas em balão volumétrico de 500 mL utilizando-se a água de diluição preparada anteriormente. Posteriormente, calibrou-se o oxímetro e foi realizado as leituras de oxigênio dissolvido (OD) das amostras. Transferiu-se as amostras para frascos de DBO, tomando os devidos cuidados para não formar bolha, assim que transbordado tampou-se com a rolha para garantir o selo d'água. Por fim, incubou-se as amostras no escuro a 20° por 5 dias, em uma incubadora Quimis Q375, realizando as leituras de OD final, realizando os cálculos expressos em $\text{mg O}_2/\text{L}$.

4.2.3 ABSORBÂNCIA DE UV-254

A análise de absorção de luz UV, no comprimento de onda de 254 nanômetros, é conhecida como absorbância de UV-254, e esse é um importante indicativo da quantidade de matéria orgânica contida na amostra, e também uma forma de determinar a toxicidade, pois é nesse comprimento de onda em que há um pico na atividade dos compostos aromáticos. As análises de UV-254 foram realizadas antes dos tratamentos para a caracterização do efluente e no final de cada tratamento.

O espectrofotômetro visível utilizado foi o Hach DR/2000. As leituras de absorbância foram realizadas no comprimento de onda de 254 nm utilizados cubetas de caminho óptico de 1 cm.

4.2.4 MEDIÇÃO DE pH

O pH, potencial hidrogeniônico, mede a quantidade de íons hidrogênio presente na amostra, quanto maior a presença deste íon, mais ácido será o meio. Tal medida é de grande interesse, pois os organismos aquáticos são sensíveis às variações de pH, além disso, algumas faixas de pH podem comprometer estruturas de construção e canalização. As análises de pH foram realizadas com auxílio de um pHmetro, antes e depois de cada tratamento.

Primeiramente calibrou-se o pHmetro HACH utilizando as soluções tampão de pH 7 e 4, seguindo-se o manual do mesmo. Em um béquer de 150 mL adicionou-se 100mL da amostra, posteriormente foi imergido o eletrodo. Agitou-se lentamente a amostra com o eletrodo, após cessado a agitação esperou-se estabilizar o valor da leitura do pH.

4.2.5 TURBIDEZ

Turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (e essa redução se dá por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e de detritos orgânicos, algas e bactérias (CETESB, 2016).

A medida de turbidez é baseada na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão considerada padrão. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior será a turbidez da amostra analisada. O turbidímetro é o aparelho utilizado para a leitura, esse equipamento é constituído de um nefelômetro, sendo a turbidez expressa em unidades nefelométricas de turbidez (UNT) (CETESB, 2016). Foi realizada análise de turbidez na caracterização do efluente bruto e para cada etapa do sistema de tratamento proposto.

Adicionou-se aproximadamente 15 mL da amostra em cubetas de 25 mL até que atingisse o menisco. Após a devida remoção de sujeiras na cubeta, com auxílio de um lenço, colocou-se a cubeta no turbidímetro HACH. A leitura foi realizada no modo automático, obtendo-se os valores de turbidez em NTU.

4.2.6 ALCALINIDADE

Von Sperling (2013), define alcalinidade como a quantidade de íons presentes na água que reagem para neutralizar os íons hidrogênio. Em outras palavras, é a medição da capacidade da água de neutralizar os íons hidrogênio. Quando se trata de potabilização das águas para o consumo humano, a alcalinidade possui uma função primordial. A coagulação reduz de maneira significativa o pH, após a adição do agente coagulante, reduzindo a dureza e prevenindo contra corrosão em tubulações (Libânio, 2008).

Adicionou-se 100mL da amostra em um erlenmeyer de 250 mL, com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Colocou-se 3 gotas do indicador fenolftaleína, e titulou-se com solução de ácido sulfúrico 0,02 N, até que a amostra se apresentasse incolor. Os volumes gastos foram anotados, com isso foi possível calcular a alcalinidade parcial.

Com a mesma solução utilizada anteriormente, adicionou-se 3 gotas do indicador verde de bromocresol. A solução apresentou uma cor verde-azulada, desta forma foi titulado com solução de ácido sulfúrico 0,02 N, até que a cor se tornasse amarela. Foi anotado os valores, desta forma sendo possível calcular a alcalinidade total.

4.2.7 SÓLIDOS TOTAIS

Em saneamento, sólidos nas águas representam a toda matéria que permanece como resíduo, após secagem, evaporação ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-estabelecida durante um tempo fixado (Nunes, 2008).

Nos estudos de controle de poluição das águas naturais, e principalmente nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, as determinações dos níveis de concentração das diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral da distribuição das partículas com relação ao tamanho (sólidos em suspensão e dissolvidos) e com relação à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos). Esse quadro não é definitivo para se entender o comportamento da água em questão, mas constitui-se em uma informação preliminar importante (Nunes, 2008).

Adicionou-se 100mL da amostra em cápsula de porcelana pré-calcinada a 550°C e previamente pesada. Então a cápsula foi levada para banho maria, após a completa secagem aparente ela foi levada à estufa Marconi MA035 a 105°C por 1 hora. Posteriormente a cápsula foi resfriada em dessecador, e então pesada em balança analítica. Para calcular o valor de sólidos totais considerou-se a diferença entre o valor pré-pesado da cápsula de porcelana e a pesagem da mesma após o dessecador.

4.2.8 COR

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (e essa redução se dá por absorção de parte da radiação eletromagnética), devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico (Macêdo, 2001).

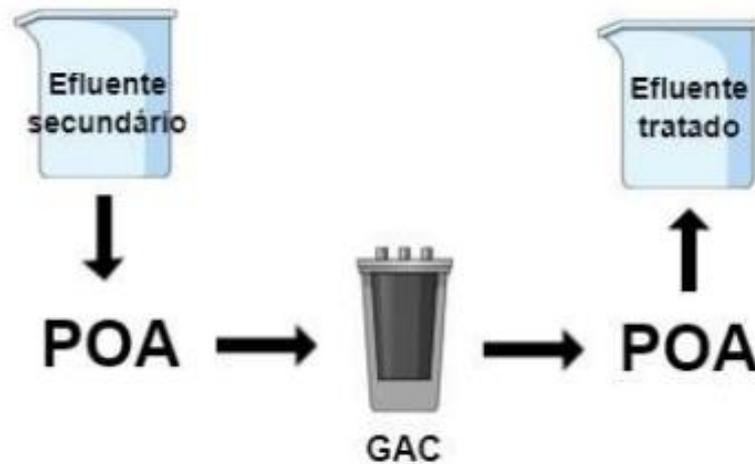
Para calcular-se a cor aparente, utilizou-se o espectrofotômetro Hach DR/2000 (método 120). Para calibração, preparou-se o branco adicionando 25 mL de água destilada na cubeta e foi inserido no equipamento. Posteriormente, adicionou-se 25 mL da amostra em outra cubeta, e foi realizada a leitura no equipamento.

Já para calcular a cor verdadeira, agitou-se a amostra em um béquer com o auxílio de um bastão de vidro. Centrifugou-se a amostra por 10 minutos a 2000 rpm, coletando somente o sobrenadante para análise. Adicionou-se 25 mL do sobrenadante na cubeta, foi inserido no equipamento e realizada a leitura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 4 representa um esquema do sistema utilizado para os tratamentos desenvolvidos neste estudo.

Figura 4- Sistema POA – GAC - POA.



Fonte: Autor, (2021).

Através do sistema desenvolvido, foi realizada a caracterização dos parâmetros físico-químico do efluente biotratado, antes e depois de submetido a cada configuração descrita na Tabela 2. Os resultados desse estudo estão expressos na Tabela 3.

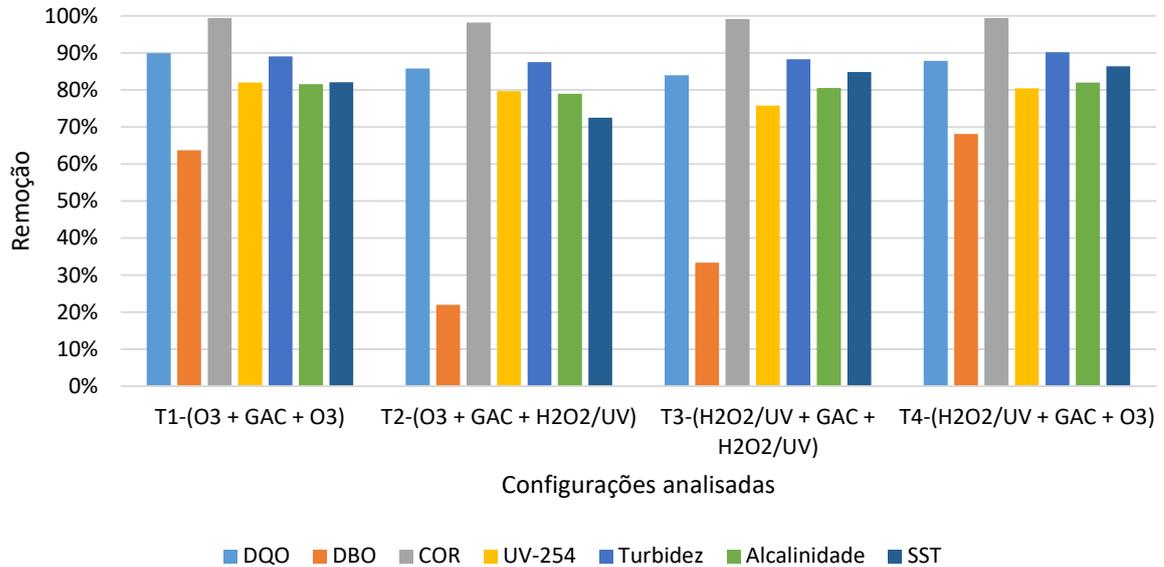
Tabela 3- Parâmetros Físico-químico das configurações analisadas.

Parâmetros	Antes do tratamento	Configuração T1	Configuração T2	Configuração T3	Configuração T4
pH	6,94	7,15	7,09	6,86	7,12
SST	74,85	13,40	20,60	11,30	10,20
Alcalinidade	487,60	89,80	102,20	94,70	87,60
Turbidez	74,4	8,1	9,3	8,7	7,30
UV254	1,28	0,23	0,26	0,31	0,25
Cor	346,00	2,00	6,00	3,00	2,00
DQO	202,00	22,40	28,60	32,30	24,50
DBO	38,60	14,00	30,10	25,70	12,30

Fonte: Autor, (2021).

Para uma melhor comparação, os resultados de caracterização dispostos na Tabela 3 foram graficados em relação à porcentagem de remoção em função da configuração de tratamento aplicada para que se possa expressar, de forma facilitada, a eficiência de remoção de cada configuração.

Gráfico 1- Remoção dos parâmetros físico-químicos para as configurações analisadas.

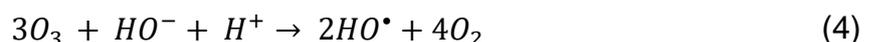


Fonte: Autor, (2021).

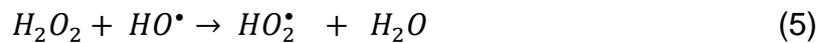
A princípio todas as configurações de tratamento foram eficientes na remoção dos parâmetros analisados. Essa redução deve-se ao fato de que o ozônio, assim como o H₂O₂/UV usado no início do tratamento, potencializou a capacidade de remoção de matéria orgânica no GAC, uma vez que o ozônio foi capaz de degradar as macromoléculas dos compostos orgânicos em moléculas menores, que foram mais facilmente adsorvidas na filtração pelo GAC.

Na configuração de tratamento denominada de T1, constituída de dois estágios de ozonização e na configuração tratamento denominada T4, constituída de um estágio do processo H₂O₂/UV e o último estágio de ozonização obteve-se uma redução similar dos parâmetros DQO e DBO. Para a configuração de tratamento T1, obteve-se uma redução de 90% de DQO e de 64% de DBO, já na configuração T4, verificou-se uma redução de 88% de DQO e 68% de DBO.

Como demonstrado na Tabela 3, o pH dos experimentos foi ao redor de 7, neste caso, provavelmente a interação de ozônio com a matéria orgânica ocorreu de forma indireta, ou seja, pela geração de radicais HO[•] (Equação 4), levando a rápida e não seletiva oxidação da matéria orgânica (Sillanpää et. al., 2018), e conseqüentemente, não obtendo diferenças significativas do tratamento 4 realizado com H₂O₂/UV, que ocorre a oxidação vias radicais HO[•].



Comparando as configurações de tratamento T1 e T2, onde a primeira configuração tem uma redução de 90% de DQO e a segunda 85%, e uma remoção de DBO de 64% para a configuração 1 e 22% para a configuração 2, com isso é possível observar que ozônio é mais eficiente do que o H₂O₂/UV quando utilizado como etapa final do tratamento. Uma possível explicação é excesso de H₂O₂ no meio reacional, que atuou como um sequestrante de radicais. Neste caso, os radicais HO• reagem com H₂O₂ e produzem radicais hidroperoxila (HO₂•) (Equação 5) que possui um menor potencial de redução e conseqüentemente reduz a eficiência do processo (Aghaeinejad-Meybodi et. al., 2015; Mondal et. al., 2019).



Ao comparar a primeira configuração de tratamento com remoção de 90% de DQO e 64% de DBO com a terceira configuração que obteve remoção de 84% DQO e 34% de DBO, constata-se que o uso de H₂O₂/UV, no começo e no final do tratamento, é menos eficiente do que o processo que utiliza o ozônio como primeira e última etapa.

Ao comparar as configurações T2 (remoção de 86% de DQO e 22% de DBO) e T4 (remoção de 88% de DQO e 68% de DBO), nota-se que ao utilizar os processos de H₂O₂/UV e ozônio em um mesmo sistema, a melhor configuração é obtida com a utilização de H₂O₂/UV como etapa inicial e a ozonização como etapa final.

O ozônio, presente em todos os experimentos, além de ser utilizado para a desinfecção, redução da cor e facilitador de transformação de matéria não biodegradável em uma forma mais biodegradável, é utilizado para prorrogar a vida útil do GAC (Warsinger et. al., 2018). Sendo assim, dentre as configurações em que há combinação de mais de um tipo de POA, aquela que se mostrou mais eficiente foi com o H₂O₂/UV como primeira etapa, seguido do GAC e como última etapa o O₃ (configuração de tratamento 4), já que o H₂O₂/UV realiza a primeira oxidação, o GAC adsorve os sólidos suspensos e o ozônio realiza a última oxidação, degradando os compostos orgânicos que restaram na solução.

Para avaliar a eficiência das unidades separadas que constituem os sistemas multibarreiras foi levado em consideração a redução de DQO e UV254. A Tabela 4 apresenta o resultado desse estudo.

Tabela 4- Remoção de DQO e UV-254 de cada processo isolado.

Remoção	O ₃	GAC	H ₂ O ₂	UV	H ₂ O ₂ /UV
DQO	53,9%	82%	10%	8,3%	40%
UV254	32%	70,10%	14,7%	n.d.	35,8%

Fonte: Autor, (2021).

n.d = não obteve remoção

Os resultados de remoção de DQO e UV-254 para cada processo isolado mostraram que com apenas a utilização do GAC é possível obter uma remoção de 82% de DQO e 70,10% de UV-254, indicando que esta técnica é muito eficiente na remoção de matéria orgânica. Este resultado deve-se ao fato de que o GAC apresenta um alto poder adsorção. Isso pode levar à interpretação errônea de que a combinação de componentes do sistema traz poucos benefícios. No entanto, considerando que qualquer componente do sistema MB pode contrabalançar as deficiências de outros componentes, apenas a filtração pelo GAC se mostrou ineficiente na eliminação de toxicidade e coliformes (totais e fecais), como discutido em nosso trabalho recentemente publicado (da Silva et al. 2021).

A ozonização também foi eficiente na remoção de matéria orgânica, removendo 53% de DQO e 32 % de UV-254, seguido pela técnica de H₂O₂/UV que removeu 40% de DQO e 35,8% de UV-254. A remoção de matéria orgânica nos processos de UV e H₂O₂ isolados foi muito inferior ao H₂O₂/UV, devido ao aproveitamento da atividade fotocatalítica da radiação UV que se une ao forte poder oxidativo do H₂O₂, potencializando a geração de radicais HO• com dissociação fotocatalítica do H₂O₂ pela ação da radiação UV (Rosenfeldt et al., 2006).

Para que se pudesse demonstrar uma relação de custo-benefício, foram feitos os cálculos de custo em escala de laboratório para os tratamentos realizados. Para isso, foram analisadas, com auxílio de um alicate amperímetro (Eda 9ke), a corrente de pico e a potência consumida por cada equipamento. Para os cálculos utilizaram-se os valores médios das taxas de consumo de energia elétrica da Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP de Limeira-SP, estabelecidos pela Elektro, expresso pela Tabela 5 abaixo.

Tabela 5- Tarifas de KWh médio da Faculdade de Tecnologia (FT) da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Preço kwh médio da FT
Tarifas:
0,50729
1,07956
0,3219
0,06331
0,336842
0,337331
Média:
0,44104

Fonte: Autor, (2021).

A fim de realizar os cálculos dos respectivos valores de consumo para cada equipamento usado nos experimentos, foram utilizadas as equações 6 e 7.

Cálculo potência:

$$P = U \times I \quad (6)$$

Onde:

P= Potência (KW)

U= Voltagem (V)

I= Corrente (A)

Cálculo custo em reais para um período uma hora:

$$C = P \times T \quad (7)$$

Onde:

C= Custo (R\$)

P= Potência (KW)

T=Valor médio do Kwh

Aplicando a equação 6 e 7, obtiveram-se os valores descritos na Tabela 5 de custo hora em R\$ dos equipamentos utilizados:

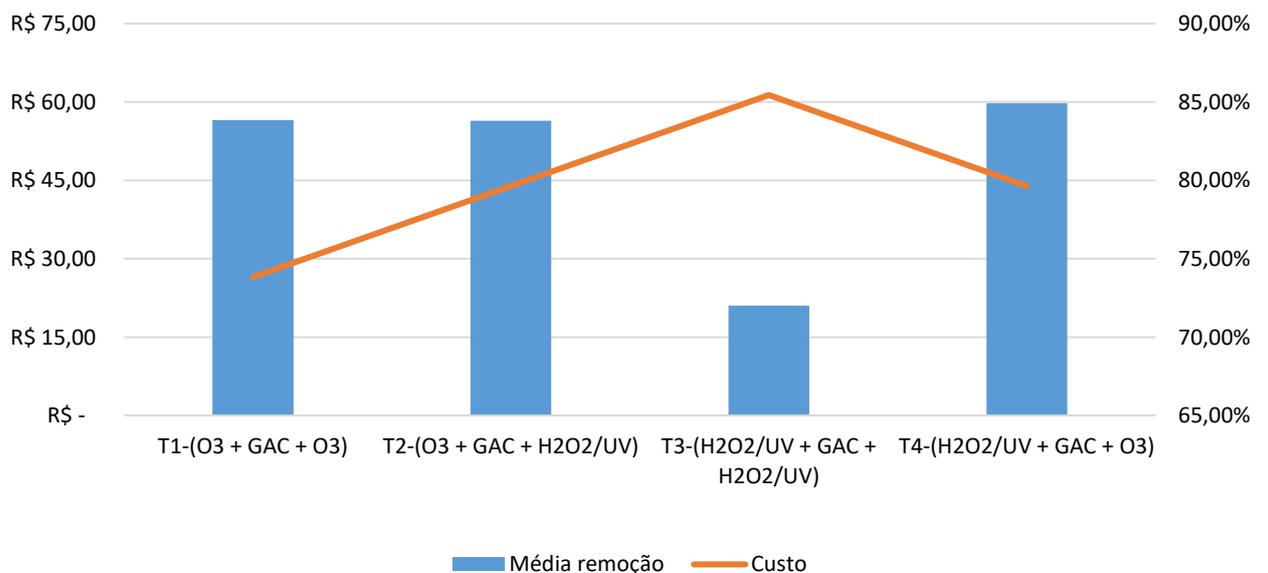
Tabela 5- Custo hora em R\$ dos equipamentos.

Equipamento	Corrente (A)	Voltagem (v)	Potencia (Kw)	Custo hora (R\$)
Gerador de O ₃	2	220	0,44	0,194
Bomba da UV	3,4	220	0,748	0,323
Lâmpada UV	-	-	5	0,0022
Bomba do GAC	4,4	220	0,968	0,4269

Fonte: Autor, (2021).

Para tratar 1L de efluente em batelada, foi necessário um tempo de 3 minutos para cada etapa de ozonização, 5 minutos para cada etapa de H₂O₂/UV e 1 minuto para o GAC. Dessa forma somando-se o valor relativo ao custo de operação de cada equipamento no tempo necessário para os tratamentos 1, 2, 3 e 4, pode-se chegar aos valores apresentados no gráfico 2, que ilustra a média aritmética de remoção de todos os parâmetros analisados e o valor relativo ao custo de se tratar 1 m³ de efluente.

Gráfico 2- Relação de remoção por custo de tratamento.



Fonte: Autor, (2021).

Os valores de custo por m³ de efluente tratado, expressos pelo Gráfico 2, foram relativamente baixos para todos os tratamentos aplicados, pois trata-se uma demonstração em escala laboratorial de funcionamento dos sistemas, no entanto, para o presente estudo esses valores são fundamentais como parâmetro de comparação entre os tratamentos analisados. Observa-se, no gráfico 2, que o tratamento 1 apresentou o menor custo dos quatro tratamentos testados no sistema multibarreiras, sendo uma vantagem muito grande quando se pensa em expandir o tratamento de escala laboratorial para uma escala piloto.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos com os experimentos, pode-se concluir que todas as configurações de tratamento foram eficientes na remoção de DQO, DBO, Cor, UV-254, turbidez, alcalinidade e SST. Na remoção da matéria orgânica em termos de DQO, a configuração de tratamento 1 obteve a maior remoção de 90%, seguido de 88% de remoção na configuração 4. Apesar da configuração de tratamento 4 não apresentar a maior remoção de matéria orgânica em termos de DQO, a média de remoção de todos os parâmetros analisados é maior do que as configurações 1, 2 e 3. Além disso pode-se concluir que o processo de ozonização apresenta um potencial de oxidação maior do que H_2O_2/UV , evidenciado pela comparação entre as configurações T1 e T3, onde obteve-se uma remoção de DQO de 88% e 84% respectivamente.

Em termos de DBO e SST as configurações 1, 3 e 4 ficaram dentro do padrão para água de reuso classe b (reuso restrito não potável) estabelecido pela resolução conjunta SES/SIMA Nº 01, de 13 de fevereiro de 2020.

A análise dos processos isolados mostrou que o GAC é etapa responsável por remover a maior quantidade de matéria orgânica, com uma redução de 82% de DQO e 70,10% de UV-254. Além disso, a processo de ozonização foi o POA que apresentou maior remoção de matéria orgânica com uma redução de 53% de DQO e 32 % de UV-254, indicando ser a técnica com maior poder oxidativo.

Por fim, pode-se concluir que as configurações 1 e 4 apresentaram-se mais eficientes e com maior custo benefício em comparação às outras configurações de tratamento analisadas, apresentando um custo de R\$ 26,52 e R\$ 43,91 por m^3 de efluente tratado respectivamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADIN, A.; ASANO, T. The role of physical-chemical treatment in wastewater reclamation and reuse. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 10, p. 79–90, 1998.

ALDACO-MANNER, L.; MOHTAR, R.; PORTNEY, K. Analysis of four governance factors on efforts of water governing agencies to increase water reuse in the San Antonio Region. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 1498–1507, 2019.

APHA/AWWA/WEF. EATON, A.D (2005).; et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21^a ed. Washington: **American Public Health Association**.

AZIS, K.; VARDALACHAKIS, C.; NTOUGIAS, S.; MELIDIS, P.; Microbiological and physicochemical evaluation of the effluent quality in a membrane bioreactor system to meet the legislative limits for wastewater reuse. *Water Science and Technology*, v. 76, n. 7, p. 1796–1804, 2017.

AGHAEINEJAD-MEYBODI, A.; EBADI, A.; SHAFIEI, S.; KHATAEE; A.R.; ROSTAMPOUR, M. Modeling and optimization of antidepressant drug Fluoxetine removal in aqueous media by ozone/H₂O₂ process: Comparison of central composite design and artificial neural network approaches. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 48, p. 40–48, 2015.

MONDAL, B.; ADAK, A.; DATTA, P. Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H₂O₂: Process optimization using response surface methodology. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, 2018, p. 237–243, 2019.

BUFFLE, M. O.; SCHUMACHER, J.; MEYLAN, S.; JEKEL, M. Ozonation and advanced oxidation of wastewater: Effect of O₃ dose, pH, DOM and HO[•]-scavengers on ozone decomposition and HO[•] generation. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28, n. 4, p. 247–259, 2006.

CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3208–3222, 1998.

CETESB. 2016. Apêndice E- **Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. Disponível em:< cetesb.sp.gov.br>. Acesso em 10/08/2020

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Histórico da legislação hídrica no Brasil**. 2020. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/informacoes-basicas/tpos-de-agua/historico-da-legislacao-hidricanoBrasil/#:~:text=Neste%20contexto%20s%C3%B3cio%20econ%C3%B4mico%20foi,e%20a%20propriedade%20da%20%C3%A1gua.>> Acesso: 14/08/2020

EPA (Environmental Protection Agency). **Guidelines for water reuse** EPA 645-R-04-108. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 2004.

DA SILVA, D. A.; CAVALCANTE, R. P.; BARBOSA, E. B.; JUNIOR, A. M.; DE OLIVEIRA, C. S.; DANTAS, R. F. Combined AOP/GAC/AOP systems for secondary effluent polishing: Optimization, toxicity and disinfection. **Separation and Purification Technology**, v. 263, p. 118-415, 2021.

DANTAS, R. F.; CONTRERAS, S.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 790–794, 2008.

DOLNICAR, S.; HURLIMANN, A. Water alternatives—who and what influences public acceptance? **Journal of Public Affairs**, v. 11, 2010.

DUTTA, K.; LEE, M.Y.; LAI, W. W.P.; LEE, C. H.; LIN, A. Y.C.; LIN, C.F.; LIN, J.G. Removal of pharmaceuticals and organic matter from municipal wastewater using two-13 stage anaerobic fluidized membrane bioreactor. **Bioresource technology**, Elsevier.165 p. 42–49, 2014.

FABRES, R. B.; DA LUZ, R. B.; SOLIMAN, M. C.; STAGGEMEIER, R.; FLECK, J. D.; DO NASCIMENTO, C. A.; DO NASCIMENTO, F. T.; SPLIKI, F. R. Evaluation of virus recovery methods and efficiency of tannin-derived coagulants in removing total coliforms, E. coli and enteric viruses in effluents of a domestic sewage treatment plant. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 8, p. 2195–2202, 2017.

FIGLIARELLI, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. 18, p. 79–91, 2014.

FRANQUINI, P. E. **Estudo de formação e remoção de subprodutos da desinfecção, em águas de abastecimento com ácidos húmicos tratadas com cloro**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2010.

GOSLAN, E. H. An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 65, n. 7, p. 1113–1119, 2006.

HUNTER WATER. **Water Quality Management: A Multiple Barrier Approach**. Hunter Water, Newcastle, Australia, 2005.

HURLIMANN, A. **Recycling Water for Australia's Future - The Case of Two Victorian Cities**. p. 517–524, 2007. Disponível em: <<http://apo.org.au/resource/recycling-water-australias-future-case-two-victorian-cities>>. Acesso: 12/08/2020

IBN, A. H. K. Impact of ozonation and biological activated carbon filtration on ceramic membrane fouling. **Water Research**, v. 126, p. 308–318, 2017.

JEFFREY, P.; JEFFERSON, B. Public receptivity regarding “in-house” water recycling: results from a UK survey. **Water Supply**, v. 3, n. 3, p. 109–116, 2003.

KLANAR, A.; TRONTELJ, J.; KRISTL, A.; MEGLI, A.; ROZINA, T.; JUSTIN M.Z., ROKAR, R.: Na advanced oxidation process for wastewater treatment to reduce the

ecological burden from pharmacotherapy and the agricultural use of pesticides, **Ecol. Eng.** 97, p. 186–195, 2016.

LEFEBVRE, O. Beyond NEWater: An insight into Singapore's water reuse prospects. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 2, p. 26–31, 2018.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

LI, L.; Zhu, W.; Zhang P.; Zhang Z.; Wu H.; Han W.; Comparison of AC/O₃-BAC and O₃-BAC processes for removing organic pollutants in secondary effluent, **Chemosphere**. 62, p.1514–1522, 2006.

LIBÂNIO, M. **fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2^a Ed. São Paulo: Editora Átomo, 2008.

LIN, H. C.; WANG, G. S. Effects of UV/H₂O₂ on NOM fractionation and corresponding DBPs formation. **Desalination**, v. 270, n. 1–3, p. 221–226, 2011.

LISSONI, Amanda. **Plano Municipal de Saneamento de Limeira/SP**. Infraestrutura Urbana, v. 3, p. 54, 55, 56, 57, 58, 2012. Disponível em: <<https://www.limeira.sp.gov.br/sitenovo/downloads/7cb8194d80f40822eb644b8a41bb1cec.pdf>>. Acesso: 12/08/2020.

MACÊDO, J. A. B. **Águas e Águas**. São Paulo: Livraria Varela, 2001.

MALINOWSKI, A. **Aplicação de metodologia para a estruturação de diretrizes para o planejamento do reúso de água no meio urbano**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2006.

MALVESTITI, J, A.; FAGNANI E.; SIMÃO, D.; AND DANTAS, R. F. "Optimization of UV/H₂O₂ and Ozone Wastewater Treatment by the Experimental Design

Methodology.” **Environmental Technology** (United Kingdom) 40(15) p. 1910–22, 2019.

MALVESTITI, J. A.; DANTAS, R. F. Disinfection of secondary effluents by O₃, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂: Influence of carbonate, nitrate, industrial contaminants, and regrowth. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 560–567, 2018.

MORTAZAVI, S. B.; ASGARI, G. H.; HASHEMIAN, S. J.; MOUSSAVI, G. Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 100, n. 2, p. 471–485, 2010.

MOSER, P. B.; RICCI, B. C.; REIS, B. G.; NETA, L. S. F.; CERQUEIRA, C. A.; AMARAL, M. C. S. Effect of MBR-H₂O₂/UV Hybrid pre-treatment on nanofiltration performance for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 192, n, p. 176–184, 2018.

SILLANPÄÄ M., NCIBI M.C., MATILAINEN A., Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review, **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 56–76, 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**, p.13-256, 2014.

NATIONAL BLUE RIBBON COMMISSION FOR ONSITE NON-POTABLE WATER SYSTEMS. **A Guidebook for Developing and Implementing Regulations for Onsite Non-potable Water Systems**. p.1–44, 2017.

NUNES, J.A. **Tratamento Físico-químico de águas residuárias industriais**. 5ªED. Aracaju - Sergipe: Editora Info Graphics Gráfica, 2008.

OTOO, M; MATEO-SAGASTA, J; MADURANGI, G. Economics of Water Reuse for Industrial, Environmental, Recreational and Potable Purposes. **Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World**. p. 169–192, 2015

PAPAGEORGIU, A.; PAPADAKIS, N.; VOUTSA, D. Fate of natural organic matter at a full-scale Drinking Water Treatment Plant in Greece. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 2, p. 1841–1851, 2016.

PO, M; NANCARROW, BE; LEVISTON, Z; PORTER, NB; SYME, GJ; KAERCHER, J. Water for a Healthy Country Predicting Community Behaviour in Relation to Wastewater Reuse. **CSIRO Water for a Healthy Country Flagship report**, p. 128, 2005. Disponível em: <http://hispagua.cedex.es/sites/default/files/hispagua_documento/predicciones_reutilizacion_aguas_residuales.pdf>. Acesso: 12/08/2020.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G.; CANONICA, S.; GUNTEN, U. V. Comparison of the efficiency of $\cdot\text{OH}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3695–3704, 2006.

RUEDA-MÁRQUEZ, J. J.; LEVCHUK, L.; SALCEDO, L.; ACEVEDO-MERINO, A.; MANZANO, M. A. Post-treatment of refinery wastewater effluent using a combination of AOPs (H_2O_2 photolysis and catalytic wet peroxide oxidation) for possible water reuse. Comparison of low and medium pressure lamp performance. **Water Research**, v. 91, p. 86–96, 2016.

SALGADO, S. R. T; ARAÚJO, A. L. C. Levantamento da tipologia das estações de tratamento de esgoto oriundas do Programa de Aceleração do Crescimento e a previsão do impacto no índice de tratamento de esgoto no estado do Espírito Santo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, p. 293-301, 2016.

SARATHY, S. R.; STEFAN, M. I.; ROYCE, A.; MOHSENI, M. Pilot-scale $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation process for surface water treatment and downstream biological treatment: Effects on natural organic matter characteristics and DBP formation potential. **Environmental Technology**, v. 32, n. 15, p. 1709–1718, 2011.

SCALES, P. J. WIJEKOON, K.; LADWING, C.; KNIGHT, A.; ALLINSON, M.; ALLINSON, G.; ZHANG, J.; GRAY, S.; PACKER, M.; NORTHCOTT, K.; SHEEHAN, D. A critical control point approach to the removal of chemicals of concern from water for reuse. **Water Research**, v. 160, p. 39–51, 2019.

USEPA, 2018. Long term 2 enhanced surface water treatment rule documents. **Drinking Water Requirements for States and Public Water Systems**. Retrieved. Disponível em: <<https://www.epa.gov/dwreginfo/long-term-2-enhanced-surface-water-treatment-rule-documents>> Acesso: 12/08/2020.

VATANKHAH, H.; RILEY, M. S.; MURRAY, C.; QUIÑONES, O.; STEIRER, X. K.; DICKENSON, E. R. V.; BELLONA, C. Simultaneous ozone and granular activated carbon for advanced treatment of micropollutants in municipal wastewater effluent. **Chemosphere**, v. 234, p. 845–854, 2019.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M. A.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment a review. **Science of the total environment**. 429, p.123–155, 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4 ed. UFMG, 2014.

VON SPERLING, M. **Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos**. UFMG, 2013.

WANG, G. S; HSIEH, S. T; HONG, C. S. Destruction of humic acid in water by UV light - Catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 34, n. 15, p. 3882–3887, 2000.

WARSINGER, D. M.; CHAKRABORTY, S.; TOW, E.W.; PLUMLEE, M. H.; BELLONA, C.; LOUTATIDOU, S.; KARIMI, L.; MIKELONIS, A. M.; ANCHILLI, A.; GHASSEMI, A.; PADHYE, L.P.; SNYDER, S. A.; CURCIO, S.; VECITIS, D.C.; ARAFAT, H.A; LIENHARD, J. V. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 209–237, 2018.

WATER BOARDS. Wastewater. Disponível em: <https://www.waterboards.ca.gov/sanfranciscobay/water_issues/programs/wastewater.html> Acesso: 14/08/2020

WATER EDUCATION. Water recycling and Title 22. 2020. Disponível em: <<https://www.watereducation.org/aquapedia/water-recycling-and-title-22>> Acesso: 14/08/2020

WATERSECURE, 2018. **Water Val Validation Protocols.** Retrieved. Disponível em: <<https://www.waterra.com.au/research/waterval/>> Acesso: 12/04/2021

WEN, J.; LIU, Y.; TU, Y.; LECHEVALLIER, M.W. Energy and chemical efficient nitrogen removal at a full-scale MBR water reuse facility. **AIMS Environmental Science**, v. 2, n. 1, p. 42–55, 2015.

WU, T; ENGLEHARDT, J. D. Peroxone mineralization of chemical oxygen demand for direct potable water reuse: Kinetics and process control. **Water Research**, v. 73, p. 362–372, 2015.

YOON, Y.; HWANG, Y; KWON, M.; JUNG, Y.; HWANG, T. M.; KANG, J. W. Application of O₃ and O₃/H₂O₂ as post-treatment processes for color removal in swine wastewater from a membrane filtration system. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2801–2805, 25 2014.

ZHANG, Jianhua.; DUKE, M. C.; NORTHCOTT, K.; PACKER, M.; ALLINSON, M.; ALLINSON, G.; KADOKAMI, K.; TAN, J.; ALLARD, S.; CROUÉ, J. P.; KNIGHT, A.; SCALES, P. J.; GRAY, S. R. Small scale Direct Potable Reuse (DPR) project for a remote area. **Water (Switzerland)**, v. 9, n. 2, 2017.

Anexo 1 – Otimização da concentração de ozônio

Metodologia experimental:

- Ozonização: 1 litro do efluente foi colocado no reator, então, o ozonizador (Ozon Air) foi ajustado para fornecer a dose de ozônio para cada experimento, conforme as concentrações apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Doses de O₃ aplicadas ao efluente por minuto.

Ordem Exp.	Primeira dose (min)	Segunda dose (min)
3	3	10
1	3	3
6	5,49	5,49
4	10	10
2	10	3
7	5,49	5,49
5	5,49	5,49

Fonte: Autor, (2019).

-GAC:

Após o tempo de reação de ozonização, o efluente foi retirado do reator e filtrado pelo GAC.

- Ozonização:

Terminada a etapa de filtração, o efluente foi recolocado no reator e seguiu-se o procedimento para aplicação da segunda dose de O₃, constituindo assim o sistema O₃-GAC-O₃.

- Dados obtidos

Foi realizado um planejamento fatorial, totalizando 14 experimentos (Tabela 2). A remoção de matéria orgânica foi medida por meio da análise de UV₂₅₄ e demanda química de oxigênio (DQO). O UV₂₅₄ foi medido a 254 nm, através de uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico usando um espectrofotômetro. A DQO foi medida usando procedimento de refluxo fechado, descrito no Standard Methods (APHA, 2012) (Curva de Calibração DQO: 0,00043417)

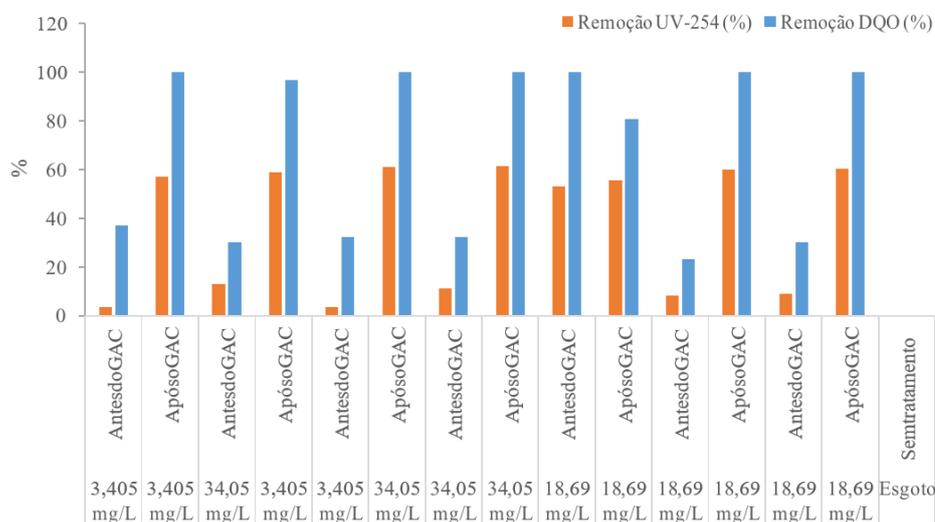
Tabela 2 - Valores obtidos para diferentes doses de ozônio.

[O ₃]	Dose (mg/L)	Abs. UV ₂₅₄	Remoção UV ₂₅₄ (%)	Abs. DQO	DQO/Q	Remoção DQO (%)
Antes GAC	3,405	0,65	3,30	0,03	64,49	36,85
Após GAC	3,405	0,11	56,98	-0,01	0,00	100,00
Antes GAC	3,405	0,55	12,95	0,03	71,40	29,94
Após GAC	3,405	0,09	58,77	0,00	4,61	96,74
Antes GAC	3,405	0,65	3,31	0,03	69,10	32,25
Após GAC	34,05	0,07	60,90	-0,01	0,00	100,00
Antes GAC	34,05	0,57	11,15	0,03	69,10	32,25
Após GAC	34,05	0,07	61,28	-0,01	0,00	100,00
Antes GAC	18,69	0,15	53,22	0,00	0,00	100,00
Após GAC	18,69	0,12	55,62	0,01	20,73	80,61
Antes GAC	18,69	0,60	8,18	0,03	78,31	23,03
Após GAC	18,69	0,08	59,93	0,00	0,00	100,00
Antes GAC	18,69	0,59	8,96	0,03	71,40	29,94
Após GAC	18,69	0,08	60,28	0,00	0,00	100,00
Esgoto	Sem tratamento	0,68	0,00	0,04	101,34	0,00

Fonte: Autor, (2019).

A partir dos resultados obtidos de remoção de matéria orgânica, em porcentagem, representada pela DQO, para cada concentração de ozônio, plotou-se o Gráfico 1, onde é possível identificar de maneira direta a relação da concentração de O₃ em mg/L e a respectiva remoção de UV₂₅₄ e DQO.

Gráfico 1- Remoção de matéria orgânica.



Fonte: Autor, (2019).

A partir do gráfico de remoção de matéria orgânica, pode-se chegar a uma dose otimizada de ozônio de 3,4 mg/L.

ANEXO 2 – IODOMETRIA

Princípio do método

Uma mistura de ozônio/oxigênio gasoso foi borbulhada em uma proveta contendo 200 mL de uma solução de KI a 2% (m/V), ficando assim retida. Adicionaram-se, então, 10 mL de H₂SO₄ 2N, com o intuito de deslocar os equilíbrios químicos para a formação completa de iodo elementar (I₂). O iodo gerado foi então titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃. 5 H₂O), podendo-se utilizar uma suspensão de amido como indicador auxiliar, próximo ao ponto de viragem.

Reagentes e soluções:

- 1)** Solução de iodato de potássio, KIO₃, 0,1 N (0,0167 mol L⁻¹): pesaram-se 1,784 g do sólido seco em estufa a 120°C por pelo menos uma hora e transferiu-se quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL, completando-se à marca com água destilada;
- 2)** Solução de iodeto de potássio, KI, a 2% (m/V) ou 0,120 mol L⁻¹: pesaram-se 10 g do sólido e transferiu-se quantitativamente para balão volumétrico de 500 mL, completando-se à marca com água destilada. Guardou em frasco escuro, bem tampado e sob refrigeração;
- 3)** Suspensão de amido solúvel 1% (m/V): pesou-se 1 g do sólido em aproximadamente 80 mL de água destilada próxima à ebulição. Deixou esfriar, adicionou-se 2g de KI sólido e mais 20 mL de água destilada fria. Armazenou-se em geladeira;
- 4)** Solução de tiosulfato de sódio pentaidratado, Na₂S₂O₃. 5 H₂O. 0,025 N (0,025 mol L⁻¹): pesaram-se 3,1024 g do sólido e transferiu-se quantitativamente para balão volumétrico de 500 mL, completando-se à marca com água destilada. Armazenar em frasco escuro e sob refrigeração;
- 5)** Solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄, 2N: Uma alíquota de 5,6 mL do reagente concentrado foi transferido para proveta com tampa, com capacidade

de 100 mL, já contendo 80 mL de água destilada. Homogeneizou, esfriar e acrescentar água destilada à marca.

Vidrarias:

1. 02 provetas de 2L com rolha, contendo dois tubos ociosos de vidro;
2. 01 proveta de 100 mL, com tampa;
3. 01 balão volumétrico de 1000 mL;
4. 02 balões volumétricos de 500 mL;
5. 01 béquer de 200 mL;
6. 04 béqueres de 50 mL;
7. 01 pipeta volumétrica de 5mL;
8. 01 pipeta pasteur plástica de 5 mL;
9. 01 pipeta graduada de 10 mL;
10. 01 bureta de 25 mL;
11. 01 erlenmeyer de 250 mL; 12. 01 erlenmeyer de 500 mL.

Procedimento para padronização de tiosulfato de sódio:

1. Em um erlenmeyer de 250 mL, acrescentou-se aproximadamente 100 mL de água destilada e exatamente 5 mL da solução de KIO_3 .
2. Acrescentou-se 10 mL de solução de KI e 6 mL de H_2SO_4 2N, homogeneizando suavemente a mistura;
3. Titulou-se o iodo gerado com a solução de tiosulfato de uma bureta de 25 mL, até que fosse atingido uma coloração amarelo pálido. Acrescentou-se mais 50 mL de água destilada ao erlenmeyer e 2 mL da suspensão de amido.
4. Prosseguiu-se com a titulação até a viragem de azul para incolor, anotando-se o volume gasto de titulante (utilizando-se aproximadamente 20 mL);
5. O procedimento foi realizado em duplicata.

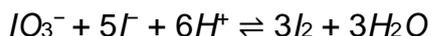
Procedimento para quantificação do Ozônio:

1. Em uma proveta de 2L, com rolha furada contendo dois tubos ociosos de vidro, sendo um deles com tamanho suficiente para alcançar o fundo do recipiente (entrada) e outro mais curto para alívio de pressão (saída), acrescentou-se 200 mL de solução KI;
2. Conectou-se com uma mangueira o ozonizador à proveta, deixando-se borbulhar o gás pelo tempo do experimento;
3. Adicionou-se à proveta 10 mL da solução de ácido sulfúrico e homogeneizou-se;
4. Transferiu-se o conteúdo da proveta para erlenmeyer de 500 mL e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio de uma bureta de 25 mL. Próximo ao ponto final (coloração amarelo pálido), acrescentou-se 2 mL de suspensão de amido e ao terminar a titulação, anotou-se o volume gasto do titulante após a viragem do azul para incolor.
5. Testou-se o procedimento já adicionando o ácido na proveta logo no início, antes de borbulhar o ozônio.
6. Se o ponto final não for atingido, após se consumir uma bureta de 25 mL inteira, preenchida com tiosulfato, repetir o experimento de ozonização e ao final, retirar uma alíquota de apenas 10 mL da solução de iodo produzida, acrescentar aproximadamente 30 mL de água destilada e realizar a titulação, multiplicando-se o valor da massa de ozônio obtida (Equação 2) por 20. Caso 10 mL ainda seja muito, tomar 5 mL e multiplicar o resultado por 40.

Cálculos:

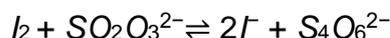
• Padronização de tiosulfato:

O iodo gerado é produto da oxidação do iodeto pelo iodato, em meio ácido, segundo a reação:



Em 5 mL de iodato 0,1 N tem-se 5×10^{-4} equivalentes. Essa mesma quantidade é produzida de I_2 .

A titulação do iodo com o tiosulfato se dá pela reação:



O número de equivalentes do tiosulfato é 1, enquanto que no iodo é 2. No ponto de equivalência, tem-se que:

$$Neq_{\text{tiosulfato}} = neq_{\text{iodo}}$$

$$N_{\text{tiosulfato}} \cdot V_{\text{tiosulfato}} = neq_{\text{iodo}}$$

$$N_{\text{tiosulfato}} = \frac{neq_{\text{iodo}}}{V_{\text{tiosulfato}}} \quad (\text{Equação 1})$$

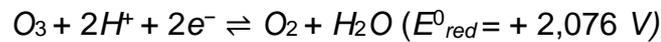
Onde: $N_{\text{tiosulfato}}$ = concentração de tiosulfato, **em normalidade**;

Neq_{iodo} = número de equivalentes de iodo gerados pelo iodato;

$V_{\text{tiosulfato}}$ = volume gasto na titulação com tiosulfato, **em litros**.

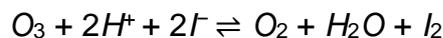
Quantificação de ozônio:

O equivalente grama do ozônio é $MM/2$, já que 2 elétrons estão envolvidos na redução de O_3 para H_2O , com liberação de O_2 .



O número de oxidação (NOX) do oxigênio no ozônio é zero, assim como no oxigênio molecular.

O ozônio, por ser oxidante, converte o iodeto a iodo molecular, em meio ácido, segundo a reação:



A quantidade de iodo produzida é equivalente à quantidade de ozônio presente. Assim, no ponto de equivalência,

$$Neq_{\text{ozônio}} = neq_{\text{tiosulfato}}$$

$$\frac{M_{\text{ozônio}}}{2} = N_{\text{tiosulfato}} \cdot V_{\text{tiosulfato}}$$

Onde:

$M_{\text{ozônio}}$ = massa de ozônio produzida, em **miliagramas**;

$N_{\text{tiosulfato}}$ = normalidade do tiosulfato;

$V_{\text{tiosulfato}}$ = volume gasto do titulante, em **mililitros**.

$MM_{\text{ozônio}}$ = massa molar do ozônio, que é 48 g mol^{-1}

Limite mínimo de quantificação:

O menor volume que se consegue gastar na bureta de 25 mL é 0,1 mL de tiosulfato, o que corresponde a 0,06 mg de ozônio.

Limite máximo de quantificação:

Ao se utilizar 200 mL de solução 2% (m/V) de iodeto de potássio para se quantificar ozônio, a máxima quantidade possível de ser medida deve respeitar os seguintes cálculos:

- Massa molar de KI = 166 g mol^{-1}
- Massa molar do O_3 = 48 g mol^{-1}
- Massa de KI presente = 4g em 200 mL (0,024 mol de KI)
- Na oxidação do iodeto em meio ácido, $2\text{I}^- + \text{O}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Portanto, para oxidar todo o iodeto, 0,012 mol de ozônio serão necessários, o que corresponde a 576 mg de O_3 . De acordo com a equação 2, se todo o iodeto presente for convertido a iodo pelo ozônio, o volume necessário nesta titulação será de 960 mL de tiosulfato.