

Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Júlio César Rodrigues Pereira

Tratamento do efluente de uma fábrica de tinta de tatuagem usando cavitação hidrodinâmica associada à ozônio e peróxido de hidrogênio

Uberaba

2021

Júlio César Rodrigues Pereira

Tratamento do efluente de uma fábrica de tinta de tatuagem usando cavitação hidrodinâmica associada à ozônio e peróxido de hidrogênio

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Coorientador: Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz

Uberaba

2021

JÚLIO CÉSAR RODRIGUES PEREIRA

Tratamento do efluente de uma fábrica de tinta de tatuagem usando cavitação hidrodinâmica associada à ozônio e peróxido de hidrogênio

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 22 de setembro de 2021.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Orientador - PPGCTA

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof.(a) Dr.(a) Carla Eloísa Diniz dos Santos

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. Giovanni Chaves Penner

Universidade Federal do Pará



Documento assinado eletronicamente por **JULIO CESAR DE SOUZA INACIO GONCALVES, Professor do Magistério Superior**, em 22/09/2021, às 16:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 87, de 17 de agosto de 2021](#).



Documento assinado eletronicamente por **CARLA ELOISA DINIZ DOS SANTOS, Professor do Magistério Superior**, em 22/09/2021, às 16:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 87, de 17 de agosto de 2021](#).



Documento assinado eletronicamente por **Giovanni Chaves Penner, Usuário Externo**, em 22/09/2021, às 17:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 87, de 17 de agosto de 2021](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_org_ao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0600454** e o código CRC **C413A206**.

Dedico todo esforço depositado neste trabalho a minha mãe Sirley (in memoriam) pela atenção, por todo apoio e pelo amor incondicional. Dedico também a minha esposa Viviane por estar presente me apoiando e ajudando nos momentos de dificuldade.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves pelo apoio, dedicação e paciência na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz, coorientador deste trabalho.

À Empresa Electric Ink e ao Thiago Mozena Vieira Bernardes, Coordenador de Documentos e Utilidades, pela parceria e colaboração necessária para tornar possível este estudo.

Aos professores Deusmaque Carneiro Ferreira e Geoffroy Roger Pointer Malpass, pelas contribuições durante o período de Qualificação do projeto de pesquisa.

Ao meu pai, Rafael e à minha mãe, Sirley, por todo esforço em minha criação e educação.

À minha esposa Viviane por me incentivar e ajudar em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Lidiene e Daniel, pelo incentivo, companheirismo e apoio.

Aos amigos Thiago Vinícius Ribeiro Soeria, Marcos Vinícius Mateus, Paula Cordeiro Rodrigues da Cunha, pela amizade e por sempre estarem dispostos a ensinar e ajudar de alguma forma na construção deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos de mestrado em especial à Alessandra, Giovanna, Maria Isabel e Joecy dos quais tenho muito orgulho, pelos momentos descontraídos, pelas críticas construtivas e pela contribuição ao longo desses dois anos.

Aos servidores Alexandre de Faria Lima e Vanessa Souza Reis Melo, pelo apoio e disposição em ajudar de alguma forma na execução dos experimentos.

À Coordenação e toda equipe do PPGCTA.

A todos os amigos e familiares que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional até aqui.

Muito obrigado!

RESUMO

A expansão das fábricas de tintas de tatuagem vem despertando o interesse de ambientalistas devido ao elevado potencial poluidor das águas residuárias produzidas nessas indústrias. Os processos convencionais de tratamento de efluentes não conseguem degradar integralmente todas as substâncias geradas na fabricação das tintas, inserindo no meio ambiente poluentes recalcitrantes, como surfactantes, que são resistentes à degradação biológica. Devido a essa resistência tem surgido a necessidade de métodos mais avançados no tratamento desses poluentes. O objetivo desse estudo foi empregar a cavitação hidrodinâmica associada a substâncias com elevado potencial de oxidação, para degradar poluentes recalcitrantes presentes em águas residuárias da produção de tintas de tatuagens. Experimentalmente a amostra foi submetida ao processo de cavitação hidrodinâmica utilizando placa de orifício como gerador de cavitação. A otimização do aparato de cavitação hidrodinâmica foi baseada na remoção de surfactantes em diferentes valores de pH e pressão de entrada na câmara de cavitação, realizadas em triplicata. Após esta etapa, utilizou-se diferentes cargas de ozônio e volumes de peróxido de hidrogênio para investigar a sinergia entre a cavitação hidrodinâmica e oxidantes na remoção de surfactantes e na redução de carbono orgânico total (COT). As melhores condições experimentais obtidas nos testes de otimização foram conduzidas a um pH de 2,5, pressão de 4,5 bar e carga de ozônio de 3,1 g/h, com eficiência de remoção de surfactantes e COT de 88% e 34 % respectivamente. A adição de peróxido de hidrogênio não produziu melhorias na eficiência de remoção dos compostos. O uso da cavitação hidrodinâmica para o tratamento da amostra do efluente provou ser uma boa opção para auxiliar no tratamento de águas residuárias contendo surfactantes e elevadas concentrações de matéria orgânica.

Palavras chave: Tintas de tatuagem. Pigmentos. Surfactantes. Poluentes emergentes.

ABSTRACT

The expansion of tattoo ink factories has attracted the interest of environmentalists due to the high polluting potential of the wastewater produced in these industries. Conventional effluent treatment processes cannot fully degrade all substances generated in the paint manufacturing, introducing recalcitrant pollutants into the environment, such as surfactants, which are resistant to biological degradation. Due to this resistance, the need for more advanced methods to treat these pollutants has arisen. The aim of this study was to use hydrodynamic cavitation associated with the addition of high oxidation potential substances, to degrade an effluent sample generated in a tattoo paint factory. Experimentally, the sample was subjected to the hydrodynamic cavitation process using an orifice plate as a cavitation generator. The optimization of the hydrodynamic cavitation apparatus was based on surfactants removal at different pHs and inlet pressure into the cavitation chamber, carried out in triplicate. After this step, different ozone charges and hydrogen peroxide volumes were used to investigate the synergy between hydrodynamic cavitation and oxidants in the removal of surfactants and in the reduction of total organic carbon (TOC). The best experimental conditions obtained in the tests were conducted at a pH of 2.5, a pressure of 4.5 bar and an ozone charge of 3.1 g/h, with a removal efficiency of 88% for surfactants and 34% for the removal of TOC. The addition of hydrogen peroxide did not improve the removal efficiency of the compounds. The use of hydrodynamic cavitation to treat the effluent sample proved to be a good option to assist in the treatment of wastewater containing surfactants and high concentrations of organic matter.

Keywords: Tatto Ink. Pigments. Surfactants. Emerging pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular de algumas espécies de surfactantes, anfóteros, catiônicos e aniônicos.....	20
Figura 2 - Fotografia de um tubo Venturi cilíndrico, durante o processo de cavitação hidrodinâmica	31
Figura 3 - Estrutura da placa de orifício único furo sem escala	31
Figura 4 - (A) Sistema de cavitação hidrodinâmica (sem dimensões), (B) Fotografia do sistema real.	36
Figura 5 - (A) Fotografia do gerador de ozônio acoplado a um cilindro de gás oxigênio, (B) Fotografia ampliada do monitor digital do gerador de ozônio.	38
Figura 6 - Fluxograma do sistema de tratamento de efluente gerado a partir da fabricação de tintas de tatuagens, cosméticos e limpeza do piso da fábrica.	39
Figura 7 - Fotografia da estação de tratamento de efluente da empresa Electric Ink LTDA. ..	40
Figura 8 - Curva de calibração para análise de surfactantes, utilizando como padrão de surfactantes o reagente Dodecil sulfato de sódio.....	43
Figura 9 - Influência do pH na remoção de surfactantes utilizando cavitação hidrodinâmica (pressão de entrada = 4,5 bar). As barras de desvio representam o desvio padrão amostral.	46
Figura 10 - Relação entre pressão de entrada e a remoção de surfactantes. O pH inicial das amostras era de 2,5. As barras de desvio representam o desvio padrão amostral .	48
Figura 11 - (a) Efeito da sinergia entre CH e ozônio na remoção de surfactantes após 120 min de tratamento com pH 2,5 e pressão de 4,5; (b) efeito da redução de COT em função do tempo.	50
Figura 12 - Interação entre CH (pH 2,5 e pressão 4,5 bar) com adição de ozônio a 3,1 g/h e diferentes volumes de H ₂ O ₂	53
Figura 13 - Avaliação dos tratamentos por CH/O ₃ /H ₂ O ₂ analisados separadamente, com cavitação hidrodinâmica em pressão de 4,5 bar, ozônio com carga de 3,1 g/h, 25 ml de peróxido de hidrogênio. Todos os experimentos realizados com pH de 2,5. ...	55
Figura 14 - Variação do pH e temperatura durante o tratamento por cavitação hidrodinâmica.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características dos corantes naturais e pigmentos	22
Tabela 2- Lista de oxidantes e seu potencial redutor.....	32
Tabela 3- Características do escoamento no sistema de cavitação hidrodinâmica.....	37
Tabela 4 - Laudo com os resultados das análises realizadas por empresa prestadora de serviço	41
Tabela 5 - Perfil dos ensaios, sendo as etapas 1 e 2 realizadas em triplicata, etapa 3 e 4 consistiu na adição de oxidantes e a etapa 5 consistindo em testes sem a cavitação hidrodinâmica.	45
Tabela 6 - Descrição dos testes realizados em função da porcentagem de remoção de surfactantes não iônicos.	58
Tabela 7 - Descrição dos resultados da porcentagem de remoção final de COT dos testes realizados.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AGP - Alquilpoliglucosídeo

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT - Carbono Orgânico total

CH - Cavitação Hidrodinâmica

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos

LAS - Alquil benzeno sulfonato linear

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

POA - Processo Oxidativo Avançado

PPGCTA - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

DSS - Dodecil sulfato de Sódio

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UV - Ultra Violeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 INDÚSTRIA DE TINTAS DE TATUAGENS E COSMÉTICOS.....	18
3.2 SURFACTANTES	19
3.2.1 Interação entre surfactantes, pigmentos e corantes	21
3.3 RISCOS CAUSADOS POR EFLUENTES COLORIDOS AO MEIO AMBIENTE E À SAÚDE HUMANA.....	23
3.4 TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS COLORIDAS	24
3.4.1 Tratamento físico por membranas	25
3.4.2 Tratamento por métodos químicos	26
3.4.3 Tratamento biológico	27
3.4.4 Novos métodos de tratamento de águas residuais contendo surfactantes	28
3.5 CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA.....	29
3.5.1 Dispositivos de cavitação hidrodinâmica	30
3.5.2 Oxidantes e a cavitação hidrodinâmica	32
3.5.3 Ozônio (O₃) associado à cavitação hidrodinâmica	33
3.5.4 Peróxido de hidrogênio H₂O₂ associado a cavitação hidrodinâmica	34
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 SISTEMA DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA	35
4.2 MATERIAL	37
4.2.1 Estação de tratamento de efluente da indústria de tinta de tatuagem	39
4.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO	41
4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 INFLUÊNCIA DO PH NA REMOÇÃO DE SURFACTANTES	45
5.2 EFEITO DO NÚMERO DE CAVITAÇÃO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE SURFACTANTES	47
5.3 EFEITO DA SINERGIA ENTRE CH E OZÔNIO NA REMOÇÃO DE SURFACTANTES E REDUÇÃO DE COT	49
5.4 INTERAÇÃO ENTRE CH/OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	52
5.5 AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS POR CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA OZONIZAÇÃO E ADIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO REALIZADOS SEPARADAMENTE	54
5.6 VARIAÇÃO DO PH E TEMPERATURA DURANTE O TRATAMENTO COM CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA	56
5.7 RESULTADO GERAL PARA A EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE SURFACTANTES E COT DOS TESTES REALIZADOS	57
6 PERSPECTIVAS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO EM ESCALA PILOTO NA INDÚSTRIA.....	59
7 CONCLUSÃO.....	60
8 RECOMENDAÇÕES.....	60
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas observou-se um aumento considerável de pessoas dispostas a tatuar o corpo. Verificou-se, na Europa e nos EUA, um aumento de 36% no número de pessoas, com idade inferior a 40 anos, com ao menos uma tatuagem (LAUX et al., 2016). Este comportamento vem impulsionando a expansão de fábricas de produtos de tatuagem que cada vez mais buscam novas tecnologias para a fabricação de tintas e agregados.

O processo de fabricação de tintas para tatuagem e a produção de peças plásticas utilizadas para a pigmentação do corpo geram resíduos indesejáveis. A principal questão ambiental é a poluição da água e do solo ocasionada pelo descarte da água residuária oriunda do processo produtivo das tintas resultando em riscos ao meio ambiente e a saúde humana. As substâncias presentes nesse tipo de efluente podem ser carcinogênicas e não possuem um programa de monitoramento exclusivo e previsto pelo CONAMA.

As suspensões de tinta de tatuagem contêm pigmentos compostos por nanopartículas, isto é, partículas com dimensões abaixo de 100 nm. As nanopartículas têm níveis mais elevados de atividade química do que seus equivalentes de partículas maiores (GRANT; TWIGG; BAKER et al., 2015). Em geral espera-se que corantes e pigmentos não sejam tóxicos ao meio ambiente devido a sua insolubilidade em água e outros solventes.

Contudo, a maioria das tintas de tatuagem são fabricadas com pigmentos ou corantes dispersos em água e aditivos, como dispersantes e conservantes. Grande parte dos corantes e pigmentos não são solúveis em água, entretanto, as indústrias de tintas utilizam elevadas concentrações de surfactantes ou compostos tensoativos para mantê-los em suspensão no meio aquoso. Essas tintas são formuladas para resistir às atividades metabólicas de microrganismos, com o intuito de garantir a esterilidade até o momento da aplicação. Este atributo pode diminuir a eficiência de um possível tratamento biológico do efluente (LAUX et al., 2016).

A presença de pigmentos coloridos e surfactantes no ambiente aquático altera o processo de fotossíntese, aumenta a eutrofização dos corpos d'água e pode causar várias doenças em homens e animais (PAVAN et al., 2006). Esses efluentes têm se tornado uma preocupação emergente de ambientalistas e pesquisadores, pois apresentam grande quantidade de materiais recalcitrantes, que não conseguem ser totalmente removidos pelos métodos de tratamentos biológicos convencionais.

Os agentes ativos de superfície ou surfactantes são comumente utilizados nas indústrias têxtil, couros, papel e celulose, produtos farmacêuticos e também em produtos de usos cotidianos como detergentes, cosméticos, tinturas, xampus e entram no meio ambiente através

de diferentes ciclos de descarte de resíduos. Os surfactantes são capazes de manter em suspensão grandes quantidades de matéria orgânica, assim como corantes e pigmentos, aumentando os níveis de DBO e DQO (MUKHERJEE et al., 2020).

A maioria dos surfactantes comerciais utilizados atualmente são compostos sintéticos e orgânicos e geralmente xenobióticos. A biodegradação dessas substâncias é limitada pela falta de sistemas enzimáticos nos microrganismos bem como pelas elevadas concentrações (GARCIA, et al., 2019).

Surfactantes não são facilmente degradados pelas atuais estratégias de tratamento de efluentes. Alguns subprodutos podem permanecer nos cursos d'água e formar espumas tóxicas causando grande impacto ambiental. Devido aos vários fluxos de descarte, a concentração dos surfactantes pode variar de 1 a 300 mg/L. Diante dessa discrepância, o que ocorre muitas vezes é a transferência de surfactante da água para o lodo das estações de tratamento, o qual é descartado em aterros sanitários, não resolvendo o problema de forma permanente (MUKHERJEE et al., 2020).

Um problema relacionado à dificuldade de remoção de surfactantes foi apontado por uma fábrica de tintas de tatuagens, situada em Uberaba-MG. A indústria possui uma estação de tratamento de efluentes (ETE), a qual utiliza processos biológicos (lodos ativados) e físico-químicos (coagulação-floculação). A ETE em questão possui elevada eficiência no tratamento de alguns parâmetros exigidos pela legislação do CONAMA contidos na Resolução nº 357/05. Entretanto, ao final do processo, o efluente tratado apresenta elevadas concentrações de surfactantes e carbono orgânico total.

Atualmente, os sistemas de tratamento por lodo ativado são empregados na degradação de surfactantes de águas residuais industriais, bem como nos sistemas de tratamento de esgoto urbano. Os processos aeróbicos possuem bons níveis de biodegradação, entretanto a biodegradabilidade pode ser inibida em concentrações de surfactante acima de 50 mg/L como resultado de sua toxicidade aos microrganismos presentes no lodo biológico (LECHUGA et al., 2013).

Além dos tratamentos biológicos por lodo ativado, também são empregados tratamentos químicos como a coagulação, adsorção e processos oxidativos avançados e tratamentos físicos em filtração por membranas.

A coagulação é bastante utilizada para o tratamento de águas residuais na indústria têxtil, contudo a necessidade de coagulantes (sais de ferro III e alumínio III) e a quantidade de lodo formado a torna um tratamento oneroso. Além do tratamento biológico e de coagulação, os métodos mais recentes que vêm sendo utilizados são o tratamento por membrana, adsorção e

processos avançados de oxidação (ALI et al., 2017; MACHADO et al., 2020; PAVITHRA et al., 2019; UM et al., 2016).

A eletrocoagulação pode ser uma alternativa de menor custo e independente de produtos químicos. A viabilidade deste tratamento depende de corrente elétrica, pH e concentração de corantes no meio. A vida útil dos eletrodos e o custo do processo devem ser considerados (ZODI et al., 2013).

O tratamento por membrana é considerado de baixo custo e alta eficiência na retenção de corantes. A ascensão da nanotecnologia permitiu a construção de membranas com mecanismos de repulsão eletrostática e separação de substâncias coloridas. Entretanto, materiais orgânicos e biológicos, presentes no efluente, podem alterar a permeabilidade e seletividade das membranas, diminuindo a eficiência do processo (UM et al., 2016.). A separação também não é eficaz para alguns tipos de tensoativos não iônicos que são utilizados devido à dificuldade de transferência destes para o permeado.

A adsorção mostra-se um processo de simples execução e baixo custo e vem sendo amplamente estudada ao longo dos anos. O material comumente utilizado é o carvão ativado. Ele possui elevada eficiência na remoção de cor. Outros materiais vêm sendo empregados como biossorventes, nanomateriais e nanotubos de carbono. Esta técnica geralmente necessita de purificação térmica para eliminar o material poluente (PAVITHRA; KUMAR; JAIKUMAR; RAJAN, 2019).

O processo de oxidação avançada (POA) tem sido amplamente estudado para o tratamento de efluentes. O uso de radicais hidroxila $OH \cdot$ e outros oxidantes têm se mostrado eficientes para degradar uma ampla faixa de poluentes recalcitrantes (GOMES; FERNANDES; SIMÕES, 2012). A oxidação fotocatalítica e a ozonização estão entre as mais utilizadas, entretanto, é necessário verificar a formação de subprodutos que podem apresentar alguma toxicidade.

A cavitação hidrodinâmica (CH) também é considerada um processo oxidativo avançado, caracterizada pela formação de cavidades, com posterior crescimento e colapso de bolhas que liberam grande quantidade de energia. Os principais efeitos são a geração de condições de pressão de 10 a 500 MPa e temperaturas de 1000 a 10.000 K (BATISTA; ANHÊ; GONÇALVES, 2017), proporcionando pequenas turbulências e o surgimento de radicais livres altamente reativos, que são capazes de auxiliar e promover a degradação de poluentes (DULAR et al., 2016).

Essa técnica tem grande potencial para uso industrial no tratamento e desinfecção de resíduos líquidos e coloridos (JUNG et al., 2015; RAJORIYA et al., 2018; WU et al., 2012).

Por ser um fenômeno físico não há a adição de outras substâncias químicas, diminuindo a possibilidade da formação de subprodutos tóxicos.

Dispositivos como tubo Venturi e placa de orifício (COGATE; PATIL, 2015) são capazes de gerar cavitação hidrodinâmica de forma controlada, utilizando bombas centrífugas e tubulações em um circuito fechado. As placas de orifício são mais propícias para intensificar reações químicas e podem ser encontradas com um ou mais furos. Os dispositivos Venturi são mais indicados para processos de mistura com baixa pressão de entrada (MOHOLKAR; PANDIT, 2001).

O uso da cavitação hidrodinâmica para a remoção de efluentes recalcitrantes é promissor. A técnica é vantajosa devido ao baixo custo de operação e versatilidade para realizar ajustes, seja por placa de orifício ou tubo Venturi (ALVES et al., 2019; COGATE et al., 2015; DHANKE; NETO et al., 2014; WAGH, 2020).

Embora a CH seja capaz de degradar diferentes compostos, é essencial realizar estudos comparando sua eficiência juntamente com substâncias oxidantes, para degradar efluentes reais; ajudando a otimizar e consolidar a cavitação hidrodinâmica como técnica de tratamento de efluentes (ALVES et al., 2019).

A cavitação hidrodinâmica combinada ao peróxido de hidrogênio H_2O_2 tem alta eficiência em remoção de surfactantes não iônicos. Isso ocorre devido ao aumento na formação de radicais $OH \cdot$ alcançando maior potencial de oxidação (MUKHERJEE et al., 2020).

O ozônio possui elevado potencial de oxidação (2,07 V), sendo capaz de oxidar substâncias coloridas com grande eficiência (PAVITHRA et al., 2019). Estima-se que a utilização do ozônio, associado ao fenômeno de cavitação hidrodinâmica, possa melhorar os rendimentos de mineralização de efluentes contendo surfactantes.

Nos últimos anos, grande parte dos trabalhos que investigam a degradação de surfactantes envolvendo cavitação e processos oxidativos utilizam efluentes sintéticos. De forma experimental alcançaram elevadas taxas de eficiência com ozonização, conforme descritos nos trabalhos de Beltran; Garcia -Araya; Álvarez (2000) e também nos experimentos de Gioldowska-Bulska; Perkowski; Kos (2010).

Vários estudos têm combinado ozônio com outros métodos de tratamento: ozônio e cavitação hidrodinâmica (PATIL et al., 2020), ozônio e tratamento biológico (LECHUGA et al. 2013; MASUYAMA et al. 2000), ozônio e irradiação ultravioleta (AMAT et al., 2007; TEHRANI-BAGHA, et al., 2011), ozônio e irradiação ultrassônica (DESTAILLATS; HUNG; HOFFMANN, 2000; NALDONI et al., 2010).

Dos trabalhos descritos no parágrafo anterior, apenas o de PATIL et al. (2020) realizou, em algum momento, experimentos com efluente real. Atualmente existe uma carência de trabalhos relacionados ao tratamento de efluentes reais.

A cidade de Uberaba possui uma fábrica de grande porte que atua na área de produção de tintas de tatuagens e cosméticos. As atividades relacionadas à fabricação de tintas e cosméticos são responsáveis pela geração de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica e surfactantes, no qual o atual sistema de tratamento não está conseguindo degradar totalmente esses poluentes. A cavitação hidrodinâmica combinada a oxidantes pode se tornar uma solução de baixo custo como forma de pós-tratamento.

Diante do exposto, este estudo avaliará a capacidade de um sistema de cavitação hidrodinâmica, associada à oxidantes (ozônio e peróxido de hidrogênio), em degradar surfactantes e carbono orgânico total presente em um efluente produzido em uma fábrica de tintas de tatuagens.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial do fenômeno de cavitação hidrodinâmica, associada à oxidantes, em degradar surfactantes e carbono orgânico total de um efluente real, produzido em uma fábrica de tintas de tatuagem.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a influência do pH na degradação de surfactantes usando cavitação hidrodinâmica;
- Definir a melhor pressão de entrada no dispositivo de cavitação hidrodinâmica para degradar surfactantes;
- Avaliar o efeito sinérgico, entre o ozônio e a cavitação hidrodinâmica, na degradação de surfactantes e carbono orgânico total;
- Avaliar o efeito sinérgico, entre a cavitação hidrodinâmica, peróxido de hidrogênio e ozônio, na degradação de surfactantes e carbono orgânico total.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA DE TINTAS DE TATUAGENS E COSMÉTICOS

No Brasil existem apenas três marcas de tintas de tatuagem registradas na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), são elas: Starbrite Colors – Amazon Indústria, Comércio, Exportação e Importação de Produtos Especializados; Electric Ink – Electric Ink Indústria Comércio, Importação e Exportação LTDA; Iron Works – Brasil LTDA (ANVISA, 2016).

A ANVISA é o órgão que regulamenta a fabricação, importação e comercialização de produtos químicos para a pigmentação definitiva, através da resolução nº 55, de 6 de agosto de 2008.

Tal Resolução estabelece a obrigatoriedade de registro de produtos para a pigmentação artificial definitiva além de apresentar ensaios de verificação da citotoxicidade, genotoxicidade, toxicidade crônica e carcinogenicidade do produto (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2008).

A prevalência de tatuagens tem aumentado nos últimos 25 anos. Na Europa e nos Estados Unidos, cidadãos que possuem alguma tatuagem são cerca de 12% e 24%, respectivamente (MINGHETTI; MUSSAZZI; DORATI et al., 2019). No Brasil ainda não foi realizado um censo para verificar o número de pessoas tatuadas.

Na Europa, de 2007 a 2017, 190 tintas para pigmentação do corpo e produtos de maquiagem permanente foram retirados do mercado ou proibidos após alertas do Sistema Europeu de Alerta Rápido para produtos não alimentícios perigosos. Desses produtos, 37% continham aminas aromáticas, ou pigmentos azoicos, que liberam aminas aromáticas por degradação catalisada por UV, 32% continham hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, enquanto 14% ou menos continham níquel, chumbo, bário, arsênico, cádmio, zinco, cromo, cobalto e/ou cobre que excediam os níveis recomendados (MINGHETTI; MUSSAZZI; DORATI et al., 2019).

No processo de fabricação de tintas de tatuagem, são utilizados pigmentos e agregados para garantir alta resistividade a luz e longa vida útil. A produção é baseada em processos físicos de mistura da água com propileno glicol, dispersante como surfactantes não iônicos e pigmentos. Os fabricantes não são obrigados a divulgar a composição exata de seus produtos

(GRANT et al., 2015). Desta forma, o efluente produzido durante a fabricação pode causar danos ambientais, devendo receber o tratamento adequado antes de ser descartado no meio ambiente.

3.2 SURFACTANTES

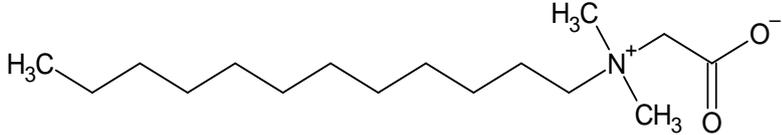
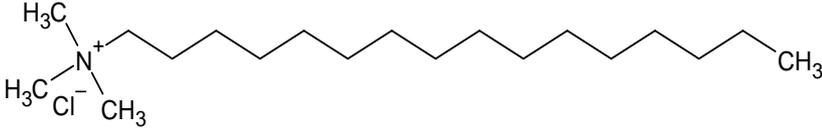
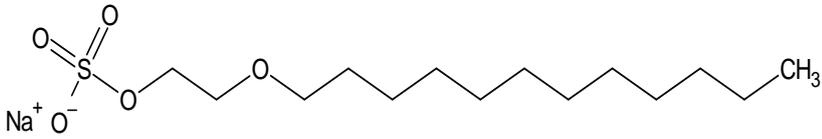
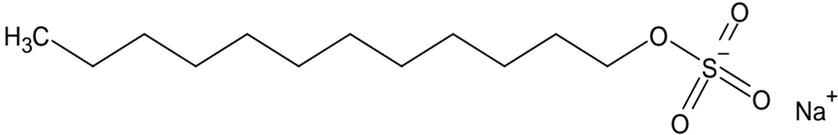
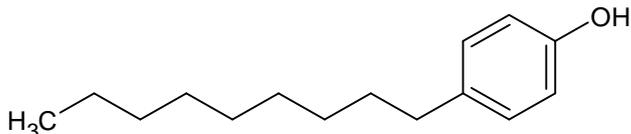
Surfactantes, ou compostos tensoativos, são moléculas orgânicas que contêm porções hidrofílicas e hidrofóbicas e são amplamente utilizados em detergentes, xampus, cosméticos, pesticidas, dispersão de pigmentos e corantes, produção de tintas, papel e outras formulações de compostos por todo o mundo (SIS; BIRINCI, 2014).

Produtos do consumo cotidiano que possuem surfactantes em sua fórmula não são considerados tóxicos (GUILBOT et al., 2013). No entanto, subprodutos são formados por biodegradação e possuem um impacto adverso de curto e longo prazo quando despejados no meio ambiente. Podem causar a formação de espumas tóxicas em correntes de águas naturais e industriais e são difíceis de separar devido à formação de emulsões na água, criando um incômodo com o crescimento exagerado de algas nos corpos d'água (MUKHERJEE et al., 2020).

Na literatura, os surfactantes são classificados como catiônicos, aniônicos, anfóteros ou neutros, dependendo da carga carregada pela cabeça polar. Contudo, podem ser encontradas outras classificações, relacionadas à estrutura geométrica da molécula (OGAWA; KAWASE, 2021).

Geralmente possuem uma cabeça polar com uma calda de hidrocarbonetos, mas também é possível serem encontrados com uma cabeça hidrofílica e duas ou três cadeias lipofílicas (surfactantes bi quaternários e tri quaternários). Existem também moléculas de surfactantes com uma cadeia de hidrocarbonetos em cada extremidade com uma porção polar (derivados bolaform) e ou duas entidades anfifílicas ligadas entre si por um ligante (estrutura de gêmeos) (ZAHEER; KOSA; AKRAM, 2021). Na Figura 1 estão descritas as fórmulas estruturais dos principais representantes das classes de surfactantes.

Figura 1 - Estrutura molecular de algumas espécies de surfactantes, anfóteros, catiônicos e aniônicos.

	Estrutura molecular	Classe
A		Anfótero
B		Catiônico
C		Aniônico
D		Aniônico
E		Não iônico

Fonte: Do Autor, 2021.

Nota: Lista dos principais surfactantes utilizados na indústria, (A) Betaína; (B) Cloreto de cetil trimetil amônio; (C) Lauril éter sulfato de sódio; (D) Dodecil sulfato de sódio (DSS); (E) Nonifenol.

Os efeitos nocivos dos compostos aniônicos são: a inibição da atividade de enzimas importantes, como esterases e fosfatases; alterações nos receptores nervosos dos peixes que induzem distúrbios na alimentação e termorregulação; alterações na permeabilidade das membranas celulares causadas por variações na composição fosfolipídica, bem como inibição ou modificação das funções de transporte de proteínas na membrana; e alterações no tecido epitelial das brânquias, causando problemas respiratórios em peixes e moluscos (SOBRINHO-FIGUEROA, 2018).

A Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe das diretrizes básicas para o lançamento de efluentes no meio ambiente, estabelece como valor máximo de lançamento de surfactantes em água doce uma concentração de 0,5 mg/L.

Os tratamentos atuais para remover surfactantes utilizam métodos como: coagulação-floculação, filtração por membrana, adsorção, biodegradação aeróbia e anaeróbia. Esses processos muitas vezes, resultam em uma separação parcial do surfactante, onde eles são

removidos da fase líquida, porém aparecem em maior concentração na fase sólida (lodo), não sendo uma solução permanente (MUKHERJEE et al., 2020). O lodo gerado nas estações de tratamento de efluentes são armazenados e transportados para o aterro sanitário, o que acaba sendo oneroso para as indústrias.

3.2.1 Interação entre surfactantes, pigmentos e corantes

Os pigmentos são substâncias derivadas do mesmo bloco de construção dos corantes, que mudam a cor da luz transmitida ou refletida devido à absorção de comprimentos de onda específicos. Eles são geralmente insolúveis em água e podem ser orgânicos (origem animal e vegetal), inorgânicos, pretos, brancos e de efeito. Pigmentos são amplamente utilizados na produção de tintas, plásticos, materiais de construção, esmaltes, produtos de estética corporal, entre outros (RADAKOVICH; OLVER, 2017; SANGEETHA et al., 2012).

Com exceção dos corantes naturais, a maioria dos pigmentos e corantes sintéticos são insolúveis em água e alguns solventes orgânicos. Contudo, surfactantes de baixo peso molecular são comumente utilizados para conseguir dispersar e homogeneizar os pigmentos em determinados meios orgânicos (LAN; LIN, 2011). Em solução aquosa, os surfactantes formam micelas, ajudando a dissolver matérias hidrofóbicas como pigmentos e corantes. Além disso, também são capazes de formar emulsões estabilizando misturas entre água e óleo (GUILBOT et al., 2013).

Os corantes naturais são encontrados na natureza, em plantas e insetos. São considerados menos tóxicos quando comparados aos pigmentos e corantes sintéticos. Geralmente são solúveis em água e são utilizados em larga escala pela indústria de cosméticos e alimentos. Contudo, para melhorar a estabilidade, durabilidade e garantir que o corante natural se ligue aos materiais, as indústrias utilizam agentes aglutinantes, tornando o corante natural tóxico ao meio ambiente (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Na Tabela 1 estão descritas algumas das características dos corantes e pigmentos:

Tabela 1- Características dos corantes naturais e pigmentos

Características	Corantes Naturais	Pigmentos
Resistividade	Baixa	Alto
Tamanho	Tamanho menor comparado aos pigmentos	1-2 μm de tamanho. Pode ser visto na lupa
Solubilidade	Solúvel	Insolúvel
Estrutura	Durante o processo de aplicação são observadas alterações temporárias na estrutura do corante	Os pigmentos retêm partículas ou estrutura cristalina
Composição	Orgânica	Compostos inorgânicos nos quais metais pesados estão presentes
Faixa de sombreamento	Oferece grande variedade	Quando comparado as tintas à base de corantes, os pigmentos estão atrasados
Conferência de cores	Os corantes conferem cores por absorção seletiva	Por absorção seletiva ou por dispersão da luz
Vida útil	Baixa durabilidade	Alta durabilidade
Resistividade à luz	Eles são vulneráveis. Quebrando a ligação eletrônica aberta quando expostos a luz	Os pigmentos são mais resistentes a luz que os corantes
Na impressão de substratos	Compatível com todos os substratos	Eles são limitados pelo substrato

Fonte: Adaptado de (PAVITHRA, et al., 2019).

Os surfactantes são utilizados para estabilização de coloides e espessantes protetores. Eles são adsorvidos na superfície de moléculas de polímeros, pigmentos e cargas, mantendo sua estabilidade em um sistema de dispersão, conservando suas propriedades no volume aquoso por um longo tempo (MAKAREWICZ; MICHALIK, 2014).

A preparação de uma dispersão com corantes e pigmentos requer o controle de algumas de suas propriedades como, tamanho das partículas, estabilidade e viscosidade do sistema. Uma dispersão de pigmentos, por exemplo, é um sistema instável porque durante a conexão de duas partículas ocorre a diminuição na área da superfície e, conseqüentemente, sua aglomeração. As camadas de adsorção formadas pela superfície das partículas de pigmentos pelo surfactante proporcionam ao sistema uma estabilidade contra a agregação e sedimentação (SIS; BIRINC, 2014).

Os surfactantes iônicos absorvem as partículas de pigmentos e proporcionam estabilização eletrostática, já os surfactantes não iônicos fornecem estabilização às dispersões

de pigmentos. Eles também influenciam em algumas propriedades como sensibilidade à água, resistência à abrasão e controle da reologia (HARAMAGATTI et al. 2018).

Essa interação entre surfactantes, pigmentos e corantes é bem sucedida e tem sido explorado pela indústria em grande escala. Em consequência disso, um grande volume de efluente colorido é gerado. A estabilidade adquirida pela junção dessas substâncias dificulta o tratamento dos resíduos pela complexidade dos subprodutos que vão se formando durante os processos, podendo causar grande impacto ao meio ambiente e a saúde humana.

A indústria têxtil é responsável por (54 %) da produção de efluentes coloridos em todo o mundo, seguida pelas indústrias de tingimento (21%), papel e celulose (10%), curtumes e tintas (8%) (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

A indústria de fabricação de corantes também produz grandes quantidades de efluente ocupando uma faixa de (7%) na produção de águas residuárias coloridas no mundo (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

3.3 RISCOS CAUSADOS POR EFLUENTES COLORIDOS AO MEIO AMBIENTE E À SAÚDE HUMANA

O efluente colorido, misturado às substâncias oriundas de outros processos de produção como surfactantes e microplásticos pode aumentar os níveis de toxicidade do resíduo final, dificultando o tratamento devido ao elevado tempo de persistência (PRATA et al., 2019). Quando descartados nos corpos d'água, causam danos aos recursos hídricos, impedindo seu consumo para abastecimento público e dessedentação de animais.

A elevação da cor impede a penetração da luz solar e, conseqüentemente, reduz a fotossíntese, processo fundamental para manutenção da saúde aquática. Eles também podem causar o aumento da concentração de matéria orgânica do corpo d'água, a qual pode ser oxidada biologicamente, reduzindo os níveis de oxigênio dissolvido. No meio terrestre, os corantes podem colmatar os poros do solo diminuindo a fertilidade e absorção de nutrientes pelas plantas (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Além de tóxicos, efluentes coloridos contêm produtos químicos que são cancerígenos, mutagênicos (CARNEIRO et al., 2010) ou teratogênicos (GROCE et al., 2017) a vários organismos. Isto é especialmente grave porque muitas substâncias presentes podem causar danos ao material genético sem ser expresso imediatamente. Se forem despejados em corpos d'água podem ameaçar a vida aquática e tornar a água imprópria para o consumo humano (RECK; PAIXÃO, 2016).

Carneiro et al. (2010) constataram a presença de corantes em um rio próximo a uma indústria do ramo têxtil. Os corantes Disperse Orange 37 (DO37), Disperse Violet 93 (DV93) e Disperse Blue 373 (DB373) foram encontrados na água do rio e também na água potável, indicando que o tratamento de efluentes adotado não é completamente eficiente na remoção desses corantes, reforçando a necessidade de adotar métodos adicionais para tratar completamente esses resíduos.

Outro agravante é a permanência de grandes concentrações de surfactantes, mesmo após o tratamento. Os principais efeitos causados por compostos aniônicos em organismos aquáticos são: a inibição de atividades de enzimas importantes; alterações nos receptores nervosos dos peixes que induzem distúrbios alimentares e termorregulação; alterações na permeabilidade das membranas celulares por variações na composição fosfolipídica e alterações nas brânquias (PEDRAZZANI et al., 2012).

Além disso, surfactantes aniônicos induzem reações inflamatórias e estresse oxidativo e são bioacumulativos em crustáceos. Já os surfactantes catiônicos são tóxicos para espécies aquáticas. Alquilfenóis, etoxilatos e seus metabólitos podem atuar como desreguladores endócrinos em peixes (PEDRAZZANI et al., 2012).

Alguns aditivos presentes nos detergentes comerciais têm efeitos nocivos. Citrato de sódio, perboratos de sódio, policarboxilatos presentes nas formulações de detergentes têm efeitos genotóxicos. As enzimas presentes nos detergentes contribuem para a sua toxicidade, causando danos aos tecidos devido à sua atividade lítica (SOBRINHO-FIGUEROA, 2018). Em vista disso, é necessário verificar a eficiência dos tratamentos atuais na remoção de surfactantes também.

3.4 TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS COLORIDAS

As tecnologias para o tratamento de resíduos coloridos envolvem métodos físicos, químicos e biológicos. Geralmente as indústrias de tintas não abordam tratamentos específicos para substâncias recalcitrantes, na esperança de que os métodos de tratamento convencionais deem conta do recado.

A variedade de substâncias coloridas e a heterogeneidade dos efluentes quase sempre obriga a aquisição de mais de um método de tratamento para a degradação dos poluentes. Um método ideal para remoção de surfactantes, pigmentos e corantes deve remover grandes

quantidades de rejeitos coloridos em um curto tempo, de modo que seja viável a aplicação em escala industrial (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Tratamentos físico-químicos baseados na filtração por membrana, coagulação, adsorção, fotodegradação, eletroquímico oferecem bons rendimentos na remoção de cor. Contudo, os surfactantes vêm demonstrando grande resistência a esse tipo de tratamento PAVITHRA, et al. (2019).

Outra preocupação dos ambientalistas são as altas concentrações de COT que são despejados no meio ambiente por não possuir monitoramento integrado aos parâmetros exigidos pela legislação. Os tratamentos por processos oxidativos avançados estão entre os mais utilizados para a remoção, degradação e mineralização dos resíduos, podendo ser uma ótima opção como tratamento agregado (MENDONÇA; ZANARDI; BRUM et al., 2018).

3.4.1 Tratamento físico por membranas

Os tratamentos por membranas realizam a separação de sólidos e água, para isto faz-se uso de materiais porosos (UM et al., 2016.). Neste caso, o efluente é filtrado pela membrana sem degradar o corante, podendo ser reaproveitado em outros processos assim como a água que é reciclada pelo sistema.

Uma vantagem desse tratamento é a combinação com outros processos, um exemplo é o biorreator de membrana e lodo ativado, que promove o consumo de substâncias do meio como: carbono orgânico (C), nitrogênio (N) e fósforo (P). Todavia, esses processos são passíveis de incrustações indesejadas, diminuindo o tempo de uso antes do processo de limpeza por retrolavagem - que consiste na passagem da água através do filtro em sentido contrário ao fluxo de filtragem (WONG; TAN; LAU et al., 2019).

O tratamento por membranas demanda grande quantidade de energia para garantir um fluxo de permeação moderado. Isso resulta em uma dificuldade na aplicação industrial. O que gera uma busca por outros materiais para modernizar essa técnica. A membrana de nanofiltração à base de poliamida é um exemplo recente com bons resultados na remoção de corantes com cargas negativas (YANG et al., 2020).

Outro desafio desse tratamento é a alta salinidade das águas residuais. A variedade do tamanho das partículas de sólidos dissolvidas e a repulsão eletrostática dos íons restringem a utilização de membranas constituídas por poliamida. A solução encontrada por Lu et al. (2020) foi utilizar nanotubos de carbono e nanofilme de poliarilato. Esta combinação obteve uma

membrana com alta tolerância a ácidos e sais e garantiu bom desempenho na separação de corantes presentes em águas residuárias.

Derouich et al. (2020) desenvolveram uma nova membrana composta com materiais de baixo custo, depositando uma camada orgânica de polipirrol em um suporte de pozolana de cerâmica plana. Os autores observaram a remoção máxima de 98% de uma solução contendo o corante aniônico crepúsculo (DEROUICH et al., 2020). As condições operacionais encontradas foram: concentração do corante de 66 ppm, pH 4 e pressão de 3 bar (DEROUICH et al., 2020).

A incorporação de nanomateriais em membranas está se tornando cada vez mais importantes, pois podem melhorar a seletividade, a porosidade, o desempenho e a produtividade das membranas de microfiltração e ultrafiltração (YADAV et al., 2020).

O desenvolvimento de novas membranas, com alto desempenho, utilizando produtos de baixo custo e materiais naturais em abundância, é importante para o desenvolvimento sustentável.

3.4.2 Tratamento por métodos químicos

As técnicas de quimissorção apresentam grande eficiência na remoção de corantes, incorporam uma grande variedade de materiais adsorventes de baixo custo e ecologicamente corretos. O processo se torna viável devido à grande quantidade de matéria prima disponível e a capacidade de conversão e reutilização do material (MENDONÇA; ZANARDI; BRUM et al., 2018).

Outra vantagem da adsorção é a compatibilidade ao utilizar biofilmes capazes de degradar poluentes orgânicos (CAHAN; MATANYA; YAAKOV et al., 2013), ou materiais quimicamente modificados capazes de remover corantes e surfactantes por quimissorção (ALI; SILVA; ROYER et al., 2017). A adsorção pode ser utilizada como pós-tratamento, contudo depende da concentração de poluentes para gerar resultados aceitáveis.

Os processos químicos atuais demandam, em grande parte, de uma etapa catalítica. Dentre os catalisadores de maior interesse, destacam-se os catalisadores heterogêneos, que, geralmente, são constituídos de sólidos inorgânicos porosos ou não porosos (XIA et al., 2011), mássicos ou suportados de diferentes áreas específicas, contendo sítios ativos que irão efetivamente catalisar a reação (SAFAVI; MOMENI, 2012).

Um nanocatalizador sintético, com partículas na escala de 7 a 10 nm e composição (Paládio/Hidroxiapatita/Fe₃O₄), foi testado por Safavi; Momeni (2012), com variações de temperatura para promover a degradação de corantes azo (vermelho de metila, laranja de metila,

amarelo de metila). Esse método obteve degradação total dos corantes azo em temperaturas acima de 300°C (SAFAVI; MOMENI, 2012).

A fotólise irradia comprimento de ondas de 200 a 300 nm, estimulando a excitação dos elétrons. Dessa forma, a ligação O-O do H₂O₂ é rompida originando dois radicais *OH*·, que auxiliam na degradação dos corantes (ARAUJO et al., 2016). Em contrapartida, a utilização somente do H₂O₂ como agente oxidante não alcança a mineralização total dos poluentes orgânicos. Existe a necessidade de estocar uma quantidade considerável de reagente químico para manter o pH do poluente próximo a 3 para otimizar a reação (ARAUJO et al., 2016).

Dentre os processos de coagulação existem aqueles que utilizam sais inorgânicos como sulfato de alumínio, cloreto de alumínio e ferro, sulfato de ferro, óxido de cálcio, e óxido de magnésio. Como alternativa para a coagulação química, a eletrocoagulação se destaca utilizando eletrodos de ferro e alumínio. Este processo produz menor quantidade de lodo e não necessita da adição de coagulantes (PAVITHRA; KUMAR; JAIKUMAR; RAJAN, 2019).

3.4.3 Tratamento biológico

O tratamento de efluentes coloridos por microrganismos é bastante utilizado em vários países por ter baixo custo de execução. Os métodos biológicos convencionais combinam processos aeróbios e anaeróbios (SANTOS; NASCIMENTO; PAULINO et al., 2017). Geralmente incorporam-se organismos vivos que através de sua atividade metabólica transformam poluentes tóxicos em substâncias menos nocivas antes do efluente ser liberado para o meio ambiente (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Microrganismos são utilizados para biodegradação e digestão de matéria orgânica, em efluentes coloridos da indústria têxtil, em reatores anaeróbios do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), ou em português, manta de lodo anaeróbico de fluxo ascendente. Contudo, a eficiência decai ao longo do tempo, sendo necessário a manutenção do sistema regularmente, e ainda, não consegue produzir um efluente dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente no país (SANTOS; NASCIMENTO; PAULINO et al., 2017).

A biorremediação é um método biológico e ecológico amplamente estudado devido à grande variedade de organismos capazes de degradar e remover poluentes. De modo geral, fungos (MISHRA; MALIK, 2014), bactérias (LIU; ZHOU; CHEN et al., 2012) e microalgas (LIM; CHU; PHANG, 2010) são utilizados para verificar o potencial de remoção de corantes em efluentes industriais.

Técnicas mais modernas empregam enzimas de microrganismos capazes de oxidar e degradar corantes e outros poluentes (KUMAR; SIVANESAN; CABANA, 2014). No entanto, fungos e bactérias são seletivos e não conseguem degradar ou absorver vários tipos de poluentes como surfactantes, tornando a técnica limitada ao tratamento dos resíduos.

Outra opção como método ecológico é a fitorremediação, utilizando plantas capazes de absorver efluentes heterogêneos (KABRA et al., 2012). Contudo há um acúmulo de massa, sendo necessário um pós-tratamento.

3.4.4 Novos métodos de tratamento de águas residuais contendo surfactantes

A presença de elevadas concentrações de surfactantes é um problema que as indústrias veem enfrentando. Desta forma, este trabalho torna-se importante para ajudar a solucionar os impactos que esse tipo de efluente pode causar ao meio ambiente.

Pesquisadores por todo o mundo investigam novas tecnologias na remoção de surfactantes para que possam ser incorporadas aos métodos atuais. Atualmente esses estudos se baseiam em novas membranas em biorreatores (KARRAY et al., 2016), novos lodos biológicos em biorreatores (BENTO et al., 2020; BERGERO; LUCCHESI 2018, MERKOVA et al., 2018 e TANG et al., 2020), irradiação ultravioleta combinada a oxidantes (FÓNAGY et al. 2018; HANCI; ALATON; GENC 2014; MONDAL; ADAK; DATTA, 2019), irradiação por feixe de elétrons (SELAMBAKKANNU et al., 2021) e tratamento com plasma (BISSET; FANMOE; HNATIUC, 2016).

Contudo, grande parte dos estudos envolvidos na degradação de surfactantes se concentram em utilizar outros processos oxidativos avançados como ultrassom (CAMPBELL; HOFFMANN 2015; DEGHANI; ZAREI; YOUSEFI, 2019 e SHENDE; ADALURI; SURI, 2019), ozonização híbrida (JOSEPH et al., 2021; UTRILLA et al., 2006) e cavitação hidrodinâmica associada a oxidantes (MUKHERJEE et al., 2020).

Dos métodos apresentados até o momento, o tratamento por cavitação hidrodinâmica é bem atrativo. A técnica envolve processos de baixo custo e pode ser combinada a irradiação ultravioleta (UV), bem como oxidantes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (CEHOVIN et al., 2017), tornando uma boa opção adaptada aos tratamentos convencionais de efluentes.

3.5 CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

A cavitação hidrodinâmica é caracterizada pela geração, crescimento e ruptura de bolhas que liberam grandes quantidades de energia (ARROJO; BENITO, 2008). As mudanças físicas devido ao colapso das bolhas liberam oxidantes fortes no meio aquoso, devido à dissociação da molécula de água (ALVES et al. 2019). A formação de radicais é resumida na Equação 1.



O processo de cavitação hidrodinâmica é descrito detalhadamente por Li, G. et al. (2020) da seguinte forma: quando a solução aquosa flui através do dispositivo de cavitação, o efeito de estrangulamento fará com que a velocidade do fluxo aumente repentinamente e a pressão diminua rapidamente. Após a despressurização com temperatura constante, os núcleos de gás não dissolvidos na solução formam grande número de cavidades (bolhas). Posteriormente, as bolhas crescem gradualmente até colapsarem. Nesse momento, o colapso das cavidades leva à produção de fortes ondas de choque, alta temperatura (5000–10000 K) e alta pressão (500–1000 atm). Ao mesmo tempo, sob essas condições extremas, os radicais hidroxila $\cdot OH$ são formados. A formação de radicais oxidantes e a grande perturbação causada pela cavitação hidrodinâmica consegue degradar poluentes presentes nas águas residuais.

A cavitação hidrodinâmica é caracterizada por cinco parâmetros hidráulicos principais: vazão, temperatura do líquido, pressão de entrada do líquido no dispositivo de cavitação (p_1), pressão de recuperação do dispositivo (p_2) e número de cavitação (C_v) obtido através da Equação (2).

$$C_v = \frac{(p_2 - p_v)}{\left(\frac{1}{2}\right)\rho V_o^2} \quad (2)$$

Em que p_v é a pressão de vapor do líquido (Pa); ρ é a massa específica do líquido (Kg/m^3); V_o é a velocidade de escoamento (m^3/s) na garganta ou orifício da placa.

O número de cavitação C_v é o adimensional utilizado para determinar a presença e a intensidade na formação de bolhas. Em condições ideais, as cavidades se formam quando $C_v < 1$; entretanto, quando o líquido possui altas concentrações de gases dissolvidos e partículas em suspensão, as cavidades podem se formar quando $C_v > 1$.

A técnica pode ser utilizada para produção de biocombustíveis, biodiesel (MADDIKERI; COGATE; PANDIT, 2014) e etanol (HILARES et al., 2017), bem como para degradação de compostos orgânicos específicos, como: inseticidas, corantes, reguladores endócrinos, medicamentos, pesticidas, entre outros (CHOI et al., 2018; MUSMARRA et al., 2016; PATIL; BOTE; GOGATE, 2014; RAUT-JADHAV et al., 2013; SAHARAN et al., 2011).

A degradação das substâncias recalcitrantes ocorre pelo ataque do radical hidroxila ou por decomposição térmica de moléculas presas no interior da região de colapso nas cavidades (SAHARAN; BADVE; PANDIT, 2011). Quando o poluente está em meio líquido e próximo à cavidade, o aumento da temperatura e pressão causado pela implosão da bolha pode romper as ligações químicas da molécula poluente, transformando-a em um novo composto (ALVES et al., 2019).

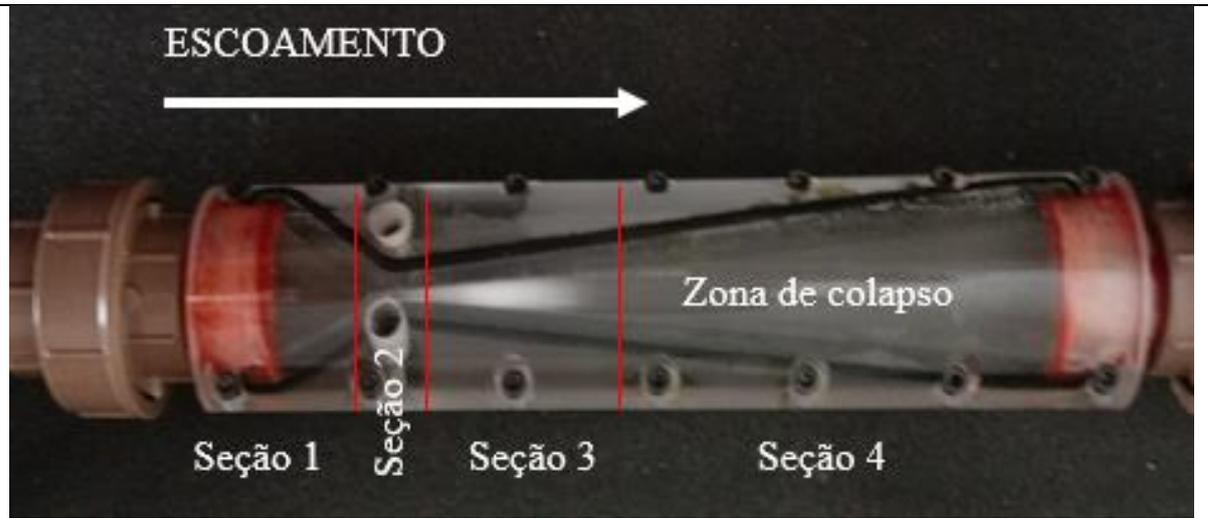
3.5.1 Dispositivos de cavitação hidrodinâmica

O tratamento de efluentes pode ser realizado por dois tipos de dispositivos geradores de cavitação hidrodinâmica, a placa de orifício e o tubo Venturi. A eficiência de um reator de cavitação hidrodinâmica está relacionada à sequência: formação - crescimento - implosão das cavidades. Quanto mais cavidades completarem essa sequência, maior será o potencial de degradação dos poluentes.

O tubo Venturi trabalha com menor consumo de energia e maior geração de bolhas (LI, M. et al., 2019). Na Figura 2 está descrita a fotografia de um tubo Venturi no momento do fenômeno da cavitação hidrodinâmica. O tubo Venturi pode ser dividido em 4 trechos: seção 1 (convergente), seção 2 (constricção) onde ocorre um estrangulamento do trecho, e seções 3 e 4 (divergente) onde ocorre a zona de cavitação e colapso.

Um estudo realizado por Li, M. et al. (2019) aponta que o aumento do comprimento da garganta do tubo não mostrou efeitos óbvios nas perdas de pressão através do tubo, mas aumenta o tamanho da bolha. Um aumento excessivo no tamanho das cavidades pode gerar nuvens de cavitação, uma vez que pode existir a coalescência das microbolhas. Assim, elas irão implodir liberando uma quantidade menor de energia. É um fenômeno que deve ser evitado, pois reduz a velocidade de degradação das moléculas do poluente (CHOI et al., 2018). Foram observadas nuvens de cavitação nos trabalhos de Alves et al. (2019); Machado et al. (2020); Rajoriya et al. (2018).

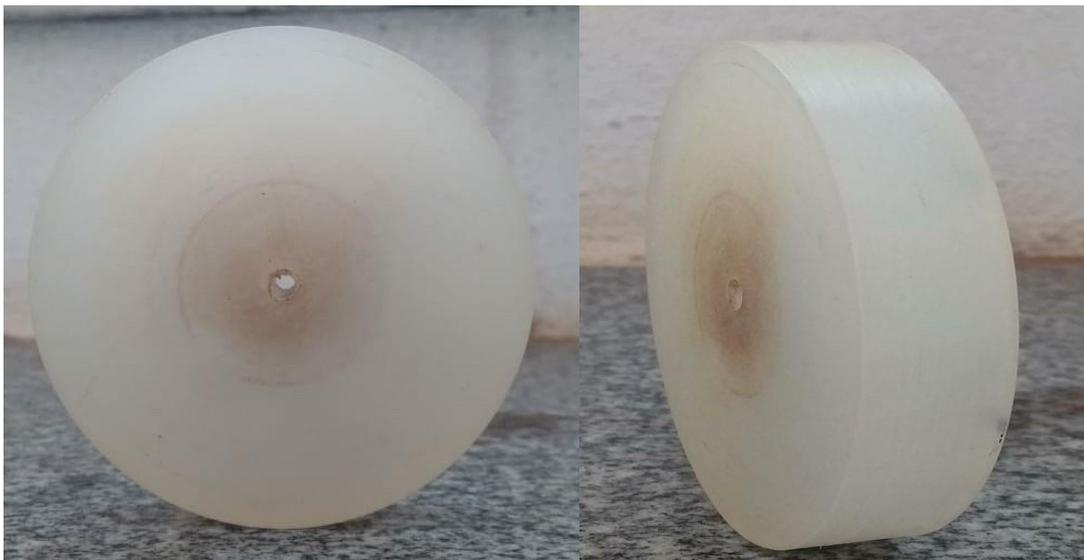
Figura 2 - Fotografia de um tubo Venturi cilíndrico, durante o processo de cavitação hidrodinâmica



Fonte: Do Autor, 2020.

A estrutura da placa de orifício (Figura 3) consiste em um disco comum com um ou mais furos, podendo variar na espessura do disco ou no diâmetro dos furos. O disco impede o fluxo de fluido na tubulação, de modo que o fluido avance através orifício do canal projetado. Na placa de orifício, as microbolhas são produzidas na entrada do orifício e implodidas logo ao sair. Dessa forma, há formação de bolhas menores e de baixa intensidade de colapso, pois as cavidades não tiveram tempo suficiente para expandir (ALVES et al., 2019).

Figura 3 - Estrutura da placa de orifício único furo sem escala



Fonte: Do Autor, 2020.

A geração de cavitação e a intensidade de colapso das cavidades dependem do diâmetro do furo da placa de orifício. Diâmetros maiores são recomendados para aplicações que requerem cavitação intensa, enquanto diâmetros menores, com grande número de furos, devem ser selecionados para aplicações com intensidade reduzida. Uma vantagem da placa de orifícios é a possibilidade de realizar ajustes para aumentar a eficiência do processo na degradação de poluentes (LI; WU; WANG et al., 2014).

Estudos recentes buscaram verificar qual a melhor geometria dos dispositivos de cavitação hidrodinâmica para degradação de poluentes (Alves et al., 2019; PAWAR et al., 2017; SHI et al., 2019). Contudo não chegaram a resultados conclusivos, pois ambos os dispositivos (tubo Venturi e placa de orifício) possuem design diferentes. Isso significa que, na zona de cavitação, a densidade das cavidades, a taxa de recuperação e o comprimento da zona de baixa pressão são diferentes quando analisados separadamente.

Para este trabalho, será avaliada a eficiência de degradação do efluente apenas por placas de orifício. A escolha pelo dispositivo se deve pelo baixo custo em relação ao tubo Venturi e pela praticidade em realizar ajustes, visando a aplicabilidade em escala industrial.

3.5.2 Oxidantes e a cavitação hidrodinâmica

Os processos oxidativos avançados vêm despertando grande interesse devido ao desempenho na degradação de substâncias recalcitrantes. As taxas de oxidação estão relacionadas à formação de radicais hidroxila $OH \cdot$ capazes de oxidar, total ou parcialmente, poluentes orgânicos em dióxido de carbono CO_2 e água. Na escolha do oxidante pode se levar em conta o potencial de redução e a possibilidade da formação de produtos indesejáveis. Na Tabela 2 está descrita uma lista de oxidantes com seus respectivos valores de potencial redutor.

Tabela 2- Lista de oxidantes e seu potencial redutor.

Espécie	E° (V)
Radical Hidroxila, $OH \cdot$	+ 2,8
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, $ClO \cdot$	+1,43
Radical Peridroxil, $HO_2 \cdot$	+1,42
Oxigênio, O_2	+1,23

Fonte: Adaptado de Araújo et al. 2016.

3.5.3 Ozônio (O₃) associado à cavitação hidrodinâmica

O ozônio possui grande capacidade de interagir quimicamente com corantes e surfactantes, podendo garantir maior eficiência quando se aumenta o tempo de contato nos períodos de ozonização ou quando o O₃ aplicado em maiores concentrações (ALVES et al., 2019). Entretanto esta técnica aumenta os custos de processamento (ALVES et al., 2019).

A desvantagem da utilização do ozônio como oxidante é a possível formação de subprodutos potencialmente tóxicos (LECHUGA et al., 2013), devendo considerar um pós-tratamento após a ozonização (KRAHNSTOVER; WINTGENS, 2018).

A combinação do ozônio com a cavitação hidrodinâmica é bem vantajosa. Os efeitos gerados durante o processo de cavitação hidrodinâmica promovem a quebra da molécula de ozônio formando espécies oxidantes mais reativas, elevando a proporção da oxidação, transformando poluentes em substâncias menos tóxicas (ALVES et al., 2019). Essa combinação promove dois mecanismos simultâneos, via oxidação direta do nível molecular, pelo ataque do ozônio, e ataque indireto, através da produção de radicais hidroxila (COGATE; PATIL, 2015).

Em meio aquoso o ozônio tem alto potencial de oxidação 2,08V, podendo degradar substâncias carbonadas e nitrogenadas. A solubilidade do ozônio na água diminui conforme a temperatura aumenta. Wu et al. (2012) apontam que a temperatura ideal de eficiência do ozônio na cavitação hidrodinâmica é de 20° C. O colapso das bolhas causa a pirólise das moléculas de ozônio que interagem com a água formando radicais hidroxila (GAGOL; PRZYJAZNY; BOCZKAJ, 2018).

O ozônio é um excelente clarificador de efluentes coloridos. A redução de cor (em 88%), carbono orgânico total (48%) e DQO (22,72%) foram observadas no processo híbrido de cavitação hidrodinâmica e ozônio no tratamento de efluente têxtil (RAJORIYA, et al. 2018). As condições de tratamento foram: aplicação do O₃ na garganta do tubo Venturi em uma taxa de 3g/h por 120 min à pressão de 5 bar e pH 6,8 (RAJORIYA, et al. 2018).

Turhan et al. (2012) estudaram o efeito da concentração de ozônio no tempo de descoloração. Nesse experimento constataram que, aumentando gradativamente a concentração do oxidante, o tempo de descoloração diminui em cerca de 88,43%. Para essa redução no tempo de descoloração foram utilizadas taxas de 24,03 g/m³ de ozônio gasoso (TURHAN et al., 2012).

Outra vantagem está relacionada ao bom desempenho do ozônio em oxidar surfactantes. A ozonização para remover substâncias tensoativas vem sendo investigadas nas últimas décadas e tem demonstrado bons resultados em vários trabalhos como os de Beltran; García-Araya;

Álvarez, (2000) e Masuyama et al., (2000), e também de Gioldowska; Perkowski; Kos, (2002) e Lechuga et al., (2013).

O ozônio consegue alterar a estrutura dos surfactantes, resultando em mudança na característica da tensão superficial bem como na capacidade de formação de espuma (IKEHATA; EL-DIN, 2010). Desta forma, acredita-se que a utilização do ozônio associada a cavitação hidrodinâmica pode ser uma boa alternativa no tratamento do efluente utilizado neste estudo, visto que o mesmo apresenta corantes e surfactantes em sua composição.

3.5.4 Peróxido de hidrogênio H₂O₂ associado a cavitação hidrodinâmica

O H₂O₂ adicionado ao processo de cavitação hidrodinâmica é bastante vantajoso. Durante a eclosão das bolhas, observa-se um aumento na formação de radicais hidroxila pela quebra da ligação HO – OH, conforme mostrado na Equação 3, liberando oxidantes não seletivos com potencial de oxidação 2,8 V. Com isso, um aumento na capacidade de oxidar grande parte da matéria orgânica presente no meio é esperada (GAGOL; PRZYJAZNY; BOCZKAJ, 2018).



O peróxido de hidrogênio, quando utilizado sozinho, não consegue formar hidroxilas suficientes para degradar poluentes. É necessária uma quantidade de energia para o cisalhamento das ligações HO – OH para formar radicais. O efeito da cavitação hidrodinâmica promove condições extremas de temperatura e pressão, aumentando consideravelmente a concentração de OH · (DHANKE; WAGH, 2020).

A energia liberada pelo colapso das bolhas é suficiente para dissociar a ligação O – O do H₂O₂ pois esta demanda apenas 213 kJ/mol, que é significativamente menor do que a da ligação O – H em H₂O, que é 418 kJ/mol. Portanto há um menor gasto de energia e aumento na geração de radicais em comparação com a cavitação hidrodinâmica sozinha (GORE, et al., 2014).

De acordo com Saharan et al. (2011), que estudaram os efeitos da cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio na mineralização de uma solução contendo o corante vermelho reativo 120, o processo alcançou melhores resultados em relação a cavitação

hidrodinâmica sem a adição do peróxido de hidrogênio. A adição de H_2O_2 elevou a remoção do COT em até 60%, ajustando o pH da amostra testada para 2 (SAHARAN et al., 2011).

Gore et al. (2014) constataram que a taxa de descoloração de uma solução, contendo o corante reativo red, a uma pressão de entrada de 5 bar e pH 2 aumenta com um acréscimo na proporção molar de corante/ H_2O_2 . Uma taxa máxima de descoloração foi observada na proporção molar de (1:30), com 99% de perda de cor em 90 minutos. Nesta mesma operação observou-se uma redução de 50,73% de COT. Contudo, esses estudos não investigaram a degradação de surfactantes (GORE et al., 2014).

A cavitação hidrodinâmica combinada ao peróxido de hidrogênio foi investigada por Mukherjee et al. (2020). Os autores encontraram uma eficiência de 95% em degradar o dodecil sulfato de sódio (DSS), um surfactante sintético comum amplamente utilizado na formulação de detergentes.

Assim como o ozônio, o peróxido de hidrogênio provou ser um bom oxidante para degradar substâncias recalcitrantes. Entretanto, existe uma lacuna a respeito da utilização do peróxido de hidrogênio combinado à cavitação hidrodinâmica e ozônio, para degradar amostras de um efluente real. Portanto, essa investigação será abordada neste trabalho.

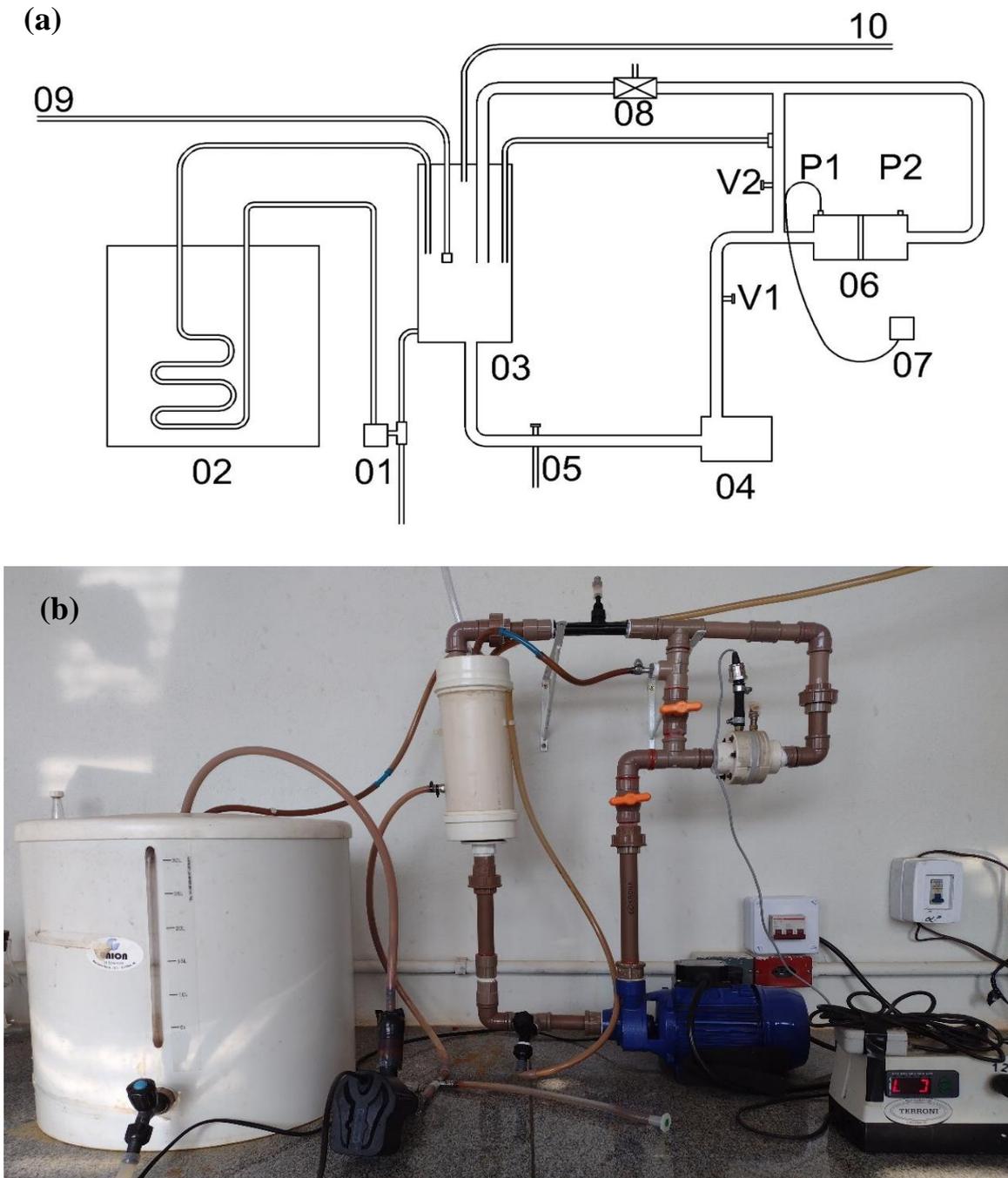
4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SISTEMA DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

Na Figura 4 (a) está descrito o sistema de cavitação hidrodinâmica em circuito fechado. Possui um tanque com capacidade de $0,0024\text{ m}^3$ (03) feito em tubo PVC de 100 mm, uma bomba centrífuga - 1,0 HP da marca KSB e modelo P1000TNG (04), válvulas de controle de fluxo (V1 e V2), sendo a V2 para controle do escoamento no Bypass, um registro de amostragem e esgotamento do sistema (05). Um dispositivo venturi (08) para entrada de gás foi inserido ao sistema como ponto opcional para entrada de ozônio.

O dispositivo de cavitação hidrodinâmica foi uma placa de orifício (06) feito em nylon com dimensões de 84 mm de diâmetro, 5 mm de espessura e um único furo de 1,5 mm de diâmetro. As pressões de entrada e saída da placa de orifício foram medidas com um controlador digital Full Gauge modelo PCT-400Ri (07) com uma faixa de medição de 0 a 34,4 bar.

Figura 4 - (a) Sistema de cavitação hidrodinâmica (sem dimensões), (b) Fotografia do sistema real.



Fonte: Do Autor, 2021.

Nota: 01 – Bomba d’água do trocador de calor; 02 – Trocador de calor; 03 - Reservatório; 04 - Bomba centrífuga; 05 – Registro de saída da amostra; 06 – Placa de orifício; 07 – Medidor de pressão; 08 – Tubo venturi para entrada de gás; 09 – Duto de entrada de ozônio; 10 – Duto de saída de gases

Um trocador de calor com bobina de cobre (02) foi inserido em um tanque externo, do tipo barrilete em PVC, para manter a temperatura do efluente industrial constante ($25 \pm 3^\circ \text{C}$). A amostra foi inserida ao sistema através de sucção realizada pela bomba d’água (01) do

trocador de calor. Para isso instalou-se um dispositivo tubular do tipo T, feito em metal, para ligar uma mangueira secundária ao trocador de calor. Antes de inserir o efluente final, oriundo da ETE industrial, ao sistema, a mangueira a jusante do reservatório foi temporariamente obstruída, deixando a mangueira de entrada da amostra livre, acionando assim a bomba d'água para a sucção da amostra com o volume de 2,4 litros previamente estabelecido. Para melhor visualização, na Figura 4 (b) está descrita uma fotografia do sistema de cavitação hidrodinâmica em escala de bancada, no qual foram realizados os experimentos.

As características hidráulicas do sistema de cavitação foram medidas antes de iniciar o procedimento experimental, para verificar a intensidade de cavitação do sistema. Foram medidos em triplicada os valores de vazão (Q) e velocidade de escoamento (V) conforme mostrado na Tabela 3. Em que C_v , Equação 2, é um parâmetro adimensional utilizado na literatura para caracterizar o fenômeno de cavitação.

Tabela 3- Características do escoamento no sistema de cavitação hidrodinâmica

P1 (bar)	P2 (bar)	Q média (m ³ /s)	V (m/s)	C _v
1,5	0,20	0,0251	14,216	1,075
3,0	0,20	0,0370	20,954	0,495
4,5	0,20	0,0454	25,711	0,329
6,5	0,20	0,0547	30,980	0,226
7,5	0,20	0,0600	33,952	0,189

Fonte: Do Autor, 2021.

Nota: (P1) Pressão de entrada; (P2) Pressão de recuperação;

Q média (m³/s) ou vazão média medidos manualmente em triplicata;

V (m/s) é a Velocidade de escoamento do fluido;

C_v é o número de cavitação obtido pela Equação 2.

4.2 MATERIAL

O pH do efluente a ser tratado foi armazenado em um tambor de PVC com capacidade para 200 litros. Antes da realização de cada teste o foi ajustado com uso de uma solução de ácido sulfúrico na concentração de 1 N e ou hidróxido de sódio na concentração de 0,1 mol/L.

As leituras do pH foram realizadas em pHmetro marca LAB1000 (modelo mPA210).

O Peróxido de hidrogênio (35% p / v) utilizado como oxidante foi adquirido pela CRQ Química.

O ozônio foi produzido pelo gerador Myozone (modelo P10/M10), acoplado a um cilindro de oxigênio comprimido (Figura 5 A).

Figura 5 - (A) Fotografia do gerador de ozônio acoplado a um cilindro de gás oxigênio, (B) Fotografia ampliada do monitor digital do gerador de ozônio.



Fonte: Do Autor, 2021.

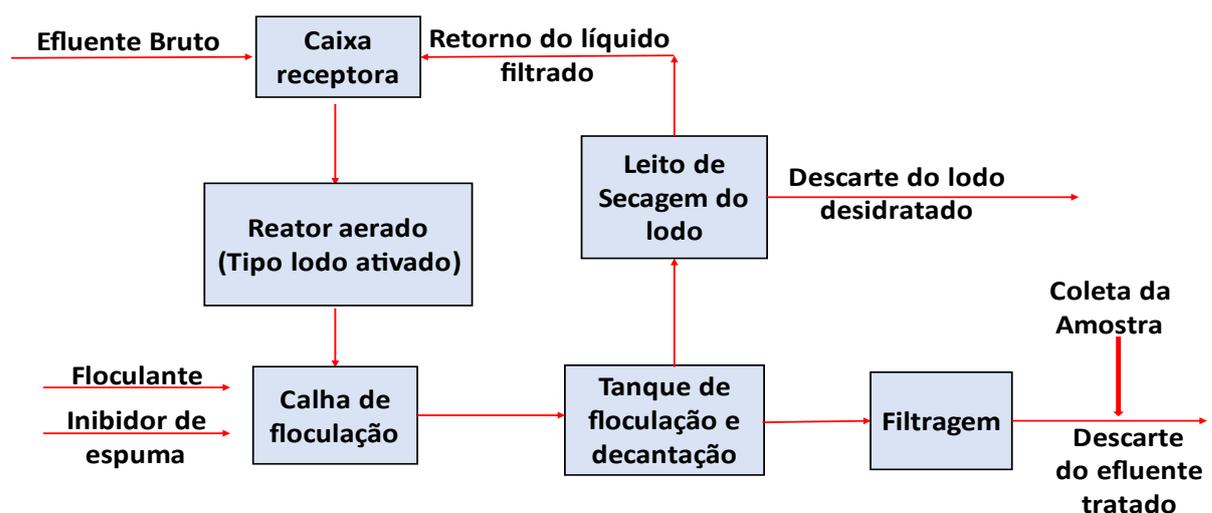
O sistema produz ozônio por descarga elétrica nas moléculas de oxigênio. Para o manuseio, o equipamento dispõe de monitor digital para ajuste do tempo de duração dos experimentos (Figura 5 B). O monitor possui um sistema que informa a concentração de ozônio, vazão de oxigênio inserido no aparelho, potência utilizada durante os testes, produção de O₃ momentânea e também função agenda. O controle da carga de gás ozônio produzido foi realizado por uma válvula manual, localizada ao lado do monitor.

O cilindro de oxigênio possui manômetro e fluxômetro para controle de pressão e vazão do oxigênio. O conjunto tem capacidade de vazão de 10 L/min de oxigênio, com válvula ajustável. Para todos os experimentos utilizou-se a vazão de 1 L/min de vazão de entrada de oxigênio no gerador de ozônio.

4.2.1 Estação de tratamento de efluente da indústria de tinta de tatuagem

As amostras tratadas, no sistema de cavitação hidrodinâmica, foram retiradas a jusante da estação de tratamento de efluentes (ETE) da empresa Electric Ink Indústria Comércio, Importação e Exportação LTDA. No total, um volume de 200 L foi coletado. O fluxograma do processo de tratamento da ETE é mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma do sistema de tratamento de efluente gerado a partir da fabricação de tintas de tatuagens, cosméticos e limpeza do piso da fábrica.



A ETE, apresentada na Figura 7, dispõe de um sistema de tratamento convencional, baseada em degradação biológica em reator aerado com lodo ativado e um tanque de equalização. O reator tem capacidade volumétrica de 20 m^3 com diâmetros de 3,20/2,53 m e altura de 3,65 metros.

O tanque equalizador, onde ocorre a floculação e a decantação, possui as seguintes dimensões: Largura: 1,50 m; Comprimento: 1,50 m; Altura: 2,10 m; Área de decantação: $2,25 \text{ m}^2$; Volume total: $4,73 \text{ m}^3$. Os tratamentos físico-químicos realizados são feitos através do ajuste do pH (quando necessário), floculação com policloreto de alumínio e um polímero para facilitar o processo de decantação e ajudar a inibir a formação de espuma.

Figura 7 - Fotografia da estação de tratamento de efluente da empresa Electric Ink LTDA.



Fonte: Do Autor, 2021.

A ETE opera para tratar $5 \text{ m}^3/\text{dia}$ de água residuária. Neste processo ocorre uma formação de $0,3 \text{ m}^3/\text{dia}$ de lodo. O lodo é recolhido em um adensador, onde ele é seco, estabilizado e disposto para a coleta e descarte em aterro sanitário.

O efluente tratado é disposto em uma caixa de passagem estabilizadora, onde futuramente é realizado o seu descarte no solo, em uma área externa a fábrica. A eficiência esperada da ETE é de 80% de redução de DBO e DQO, sendo gerado um efluente com as seguintes características (Tabela 4).

Tabela 4 - Laudo com os resultados das análises realizadas por empresa prestadora de serviço

Parâmetros	Resultados	UND.	L.Q	VR	Método
Coliformes Totais	2 x 10 ⁷	NMP/10 0 ml	P/A	X	SMWW 9223B
Cor Aparente	404,2	UC	3-500	X	SMWW 2120C
Sólidos Dissolvidos Totais	164,0	mg/L	10	X	SMWW 2540C
Sólidos Sedimentáveis	5,00	ml/L	0,5	1,0	SMWW 2540F
Sólidos Suspensos Totais	192,0	mg/L	10	100,0	SMWW 2540D
Sólidos Totais	360,0	mg/L	10	X	SMWW 2540B
pH 25 °C (ic)	7,7		2-12	6-9	SMWW 4500- H+B
DBO	9,9	mg/L	2	60,0	SMWW 5210B
DQO	<50	mg/L	50	180,0	SMWW 5220D
Surfactantes	3,860	mg/L	0,5	2,0	SMWW 5540C

Fonte: Valores disponibilizados pela indústria geradora do efluente, 2019.

Nota: UND: Unidade; LQ; Limite de Quantificação. *VR: Valor de referência conforme Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01; X: Valor não especificado pela empresa terceirizada.

(ic): Indicam ensaios realizados na instalação do cliente.

Esses ensaios foram feitos em 2019. Contudo, testes executados em 2021, no laboratório de Processos Químicos e Ambientais da UFTM, comprovaram que as concentrações de surfactantes são bem próximas às realizadas em 2019, onde foi constatado uma concentração média de 3,2 mg/L de surfactantes aniônicos e em média 595 mg/L de carbono orgânico total. Esses valores indicam uma concentração de detergente acima ao que é exigido pela Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011.

4.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

A eficiência do tratamento do sistema de cavitação hidrodinâmica, associado a oxidantes, foi determinada pelo monitoramento das seguintes variáveis:

1) Concentração de carbono orgânico total (COT), realizada usando o equipamento Shimadzu TOC-5000 APC;

O método é realizado por oxidação catalítica a 680 °C e detecção por infravermelho não dispersivo (NDIR), permitindo a determinação de carbono total CT e carbono inorgânico CI, onde os valores encontrados para carbono orgânico total são calculados de acordo com a Equação (4):

$$COT = CT - CI \quad (4)$$

O controle do equipamento foi realizado através do computador pelo *software* disponibilizado pela Shimadzu. Para a realização das análises o equipamento foi calibrado com uma solução de glicose na concentração de 500 mg/L.

2) Análise de surfactantes aniônicos, realizada de acordo com a normativa da ABNT NBR 10738, que prescreve o método espectrofotométrico do azul de metileno para determinação de surfactantes aniônicos em amostras de água e efluentes domésticos e industriais.

Para esta análise foram utilizados os seguintes reagentes:

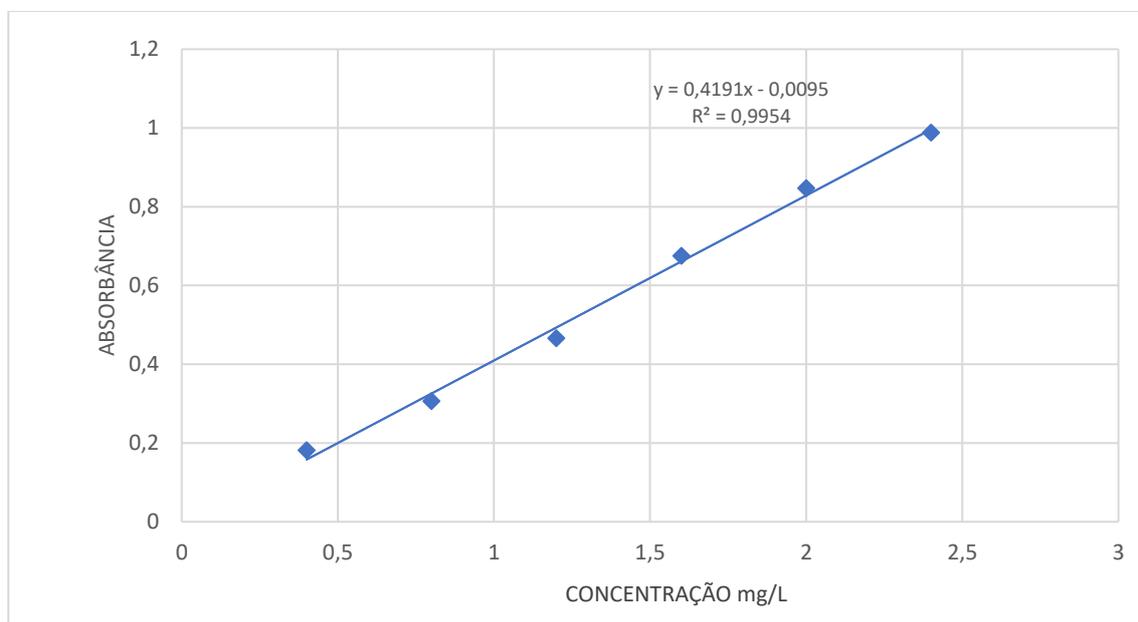
- Dodecil sulfato de sódio 95% de pureza, adquirido pela Neon Comercial;
- Clorofórmio P.A, adquirido pela CRQ Química;
- Fenolftaleína P.A, adquirido pela Labsynth Produtos para Laboratório LTDA;
- Reagente Azul de Metileno P.A, marca Nuclear, adquirido pela Labsynth Produtos para Laboratório LTDA;
- Ácido sulfúrico (P.A. 98%), adquirido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA;
- Hidróxido de sódio P.A, adquirido pela Neon Comercial LTDA.

O método consiste em extrações sucessivas dos surfactantes por um solvente orgânico (Clorofórmio). Os surfactantes aniônicos reagem com o azul de metileno formando um complexo azul pouco solúvel em água, sendo passível de extração por clorofórmio. A intensidade da cor da solução extraída por clorofórmio é proporcional à concentração de surfactantes na amostra. Esta intensidade de cor é medida pelo espectrofotômetro a um

comprimento de onda de 652 nm. A concentração de surfactantes é expressa em mg/L de substâncias ativas frente ao azul de metileno.

Para esta análise realizou-se uma curva de calibração, utilizando como padrão o surfactante Dodecil sulfato de sódio P.A, nas concentrações de 0,4 à 2,4 mg/L. As leituras de absorvância foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de marca PerkinElmer UV/VIS Lambda 25. Os dados coletados foram plotados em um gráfico gerando a equação da reta e um valor de $R^2 = 0,9954$ conforme os dados na Figura 8.

Figura 8 - Curva de calibração para análise de surfactantes, utilizando como padrão de surfactantes o reagente Dodecil sulfato de sódio.



Fonte: Do Autor, 2020.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos de cavitação hidrodinâmica foram realizados no laboratório de Processos Ambientais e tiveram duração de 120 min cada. Foram organizados de modo a avaliar a influência de diversas condições operacionais sobre a eficiência de remoção de surfactantes. O parâmetro escolhido para a otimização do sistema ocorreu através de análises iniciais e finais da concentração de surfactantes pois este, comparado ao COT, é mais sensível às ações de oxidação durante o processo de cavitação hidrodinâmica. A otimização dos parâmetros foi realizada de acordo com os melhores resultados obtidos na degradação de surfactantes da amostra variando pH, pressão de entrada e concentração de oxidante inserido.

A otimização do pH foi observada de acordo eficiência de remoção de surfactantes na amostra. Foram realizados testes em triplicata com cavitação hidrodinâmica em diferentes condições de pH na faixa de 2,5 à 8,5. A pressão operacional de entrada para esses testes foi de 4,5 bar.

Para otimizar a pressão de entrada no dispositivo de cavitação hidrodinâmica (placa de orifício), o efeito de várias pressões variando de 1,5 bar à 7,5 bar foram estudados em triplicata. Para isso, utilizou-se uma alíquota de 2,4 litros da amostra, com o pH ajustado para 2,5 (otimizado). A válvula de controle (V1) manual foi utilizada para fixar a pressão desejada em cada experimento.

Os testes com cavitação hidrodinâmica combinada ao ozônio foram realizados com os parâmetros de pH e pressão otimizados. Ao todo, foram utilizadas quatro cargas diferentes de ozônio sendo elas: 0,6 g/h, 2,0g/h, 3,1g/h e 4,0 g/h. Os ensaios foram conduzidos em sistema fechado, sendo coletadas amostras em intervalos de 20 minutos para analisar a concentração de surfactantes e COT.

Com o intuito de investigar a eficiência de oxidação do ozônio, um teste foi realizado na ausência da cavitação hidrodinâmica durante 120 minutos com 2,4 litros de amostra em pH otimizado. Os testes foram conduzidos à temperatura de 22 °C, circulando no sistema de cavitação hidrodinâmica, entretanto, sem o dispositivo gerador de cavitação (placa de orifício).

Os testes de cavitação hidrodinâmica associado ao H₂O₂ foram conduzidos utilizando a concentração otimizada de ozônio e três concentrações diferentes de peróxido de hidrogênio: 5ml, 15ml, 25ml. Para todos os testes com oxidantes, amostras foram coletadas em intervalos de 20 minutos e analisadas para verificar as concentrações de surfactante e COT. A dinâmica dos experimentos com ozônio consistiu em:

- 1° - Ajuste do pH da amostra com volume de 2,4 litros;
- 2° - A amostra inserida ao sistema por sucção, utilizando a bomba do trocador de calor;
- 3° - Uma mistura de gelo e água foi colocado no barrilete, onde continha um tubo em espiral feito de cobre para trocar calor com a amostra;
- 4° - Ligou-se o gerador de ozônio, realizando os ajustes necessário (vazão de entrada do gás oxigênio, carga de ozônio desejada e tempo de experimento);
- 5° - Ligou-se o sistema de cavitação hidrodinâmica;
- 6° - Ajustou-se a pressão de entrada utilizada no experimento;
- 7° - Iniciou-se a administração da carga de ozônio no gerador.

O ozônio produzido foi conduzido ao sistema de cavitação através de mangueiras do tipo cristal, sendo borbulhado e dispersado no reservatório por um cilindro de cerâmica poroso.

Um teste utilizando apenas o peróxido de hidrogênio foi realizado para verificar a eficiência de oxidação na ausência da cavitação hidrodinâmica. O teste foi conduzido em um béquer com 2,4 litros de amostra com pH de 2,5 e concentração otimizada de peróxido de hidrogênio em agitação mínima com auxílio de agitador e barra magnética. A descrição de todos os ensaios é mostrada na Tabela 5:

Tabela 5 - Perfil dos ensaios, sendo as etapas 1 e 2 realizadas em triplicata, etapa 3 e 4 consistiu na adição de oxidantes e a etapa 5 consistindo em testes sem a cavitação hidrodinâmica.

Etapa	pH	Pressão de Entrada (bar)	Carga de O ₃ (g/h)	Volume de H ₂ O ₂ (ml)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	2,5	4,5				
	4,5	4,5				
	6,5	4,5				
	8,5	4,5				
2	Otimizado	1,5				
		3				
		6,5				
		7,5				
3	Otimizado	Otimizada	0,6		120	25 +/- 3
			2			
			3,1			
			4			
4	Otimizado	Otimizada	Carga Ideal	5		
				15		
5	Otimizado	Sem CH	Carga ideal	Sem adição de H ₂ O ₂		
	Otimizado	Sem CH	Sem injeção de O ₃	Volume ideal		

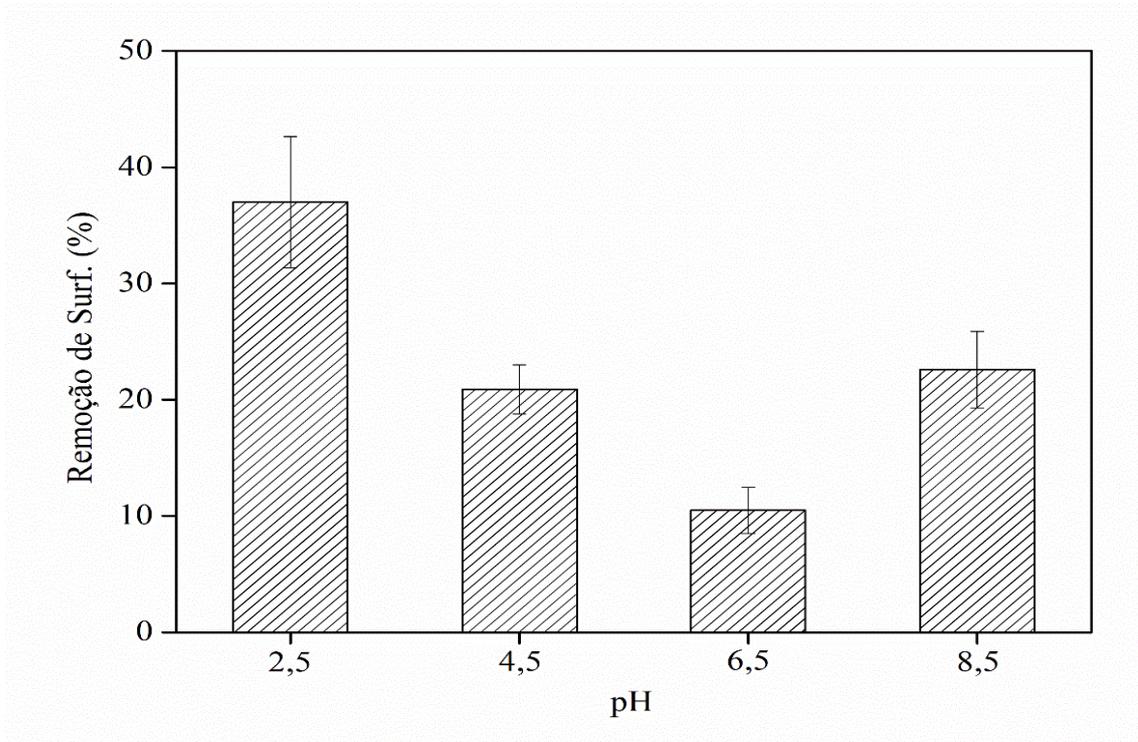
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DE SURFACTANTES

A Figura 9 mostra que, em condições ácidas, a eficiência de remoção de surfactantes foi mais elevada.

Figura 9 - Influência do pH na remoção de surfactantes utilizando cavitação hidrodinâmica (pressão de entrada = 4,5 bar). As barras de desvio representam o desvio padrão amostral.



Fonte: Do Autor, 2021.

Os experimentos rodados com pH 2,5 obtiveram a maior eficiência, com média de 37 % na remoção de surfactantes (Figura 9). Isso se deve ao fato de que durante o processo de cavitação hidrodinâmica, em meio ácido, ocorre a geração de radicais hidroxila $OH\cdot$ com elevado potencial de oxidação, que reagem rapidamente com as moléculas de surfactantes (OGAWA; KAWASE, 2021).

A eficiência de remoção de surfactantes em pH 8,5 é suavemente melhor em comparação com pH 4,5 (Figura 9). Contudo, existe a possibilidade de recombinação dos radicais hidroxila em pH alcalino, limitando sua disponibilidade para degradar os surfactantes conforme relatado por Mukherjee et al. (2020). Além disso, comparando aos resultados com pH de 2,5 e baseando-se nos trabalhos de Patil et al. (2020) em que os testes foram conduzidos nas condições: pH 8,5; pressão de entrada de 5,0 bar; água residual de lavanderia os experimentos com cavitação hidrodinâmica em pH de 8,5 não alcançaram a melhor eficiência na remoção de surfactantes.

A maior eficiência em degradação de surfactantes em pH ácido também foi confirmada nos estudos de Patil et al. (2020). Resultados semelhantes a este também foram observados nos

trabalhos de Ogawa; Kawase (2021), no qual a maior eficiência de remoção de surfactantes foi em pH 3, utilizando cavitação hidrodinâmica associada ao processo fenton.

Mukherjee et al. (2021) encontraram um pH ótimo de 2 para degradar surfactantes utilizando cavitação hidrodinâmica. Afirmam ainda que a eficiência de remoção do surfactante é 59% superior em pH ácido comparado ao resultado obtido em pH alcalino.

Outros trabalhos envolvendo cavitação hidrodinâmica para degradar poluentes de indústria têxtil indicaram um pH ótimo na faixa de 2, para efluente da indústria têxtil, (RARJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017) e 3 para uma solução contendo o corante azul brilhante (CAKO; GUNASEKARAN; SOLTANI; BOCZKAJ, 2020). Ambos apontaram a importância em otimizar os parâmetros hidráulicos da cavitação hidrodinâmica para alcançar a maior eficiência de remoção dos poluentes.

Portanto, com base nos resultados, bem como aos descritos na literatura, todos os demais experimentos foram realizados com pH 2,5.

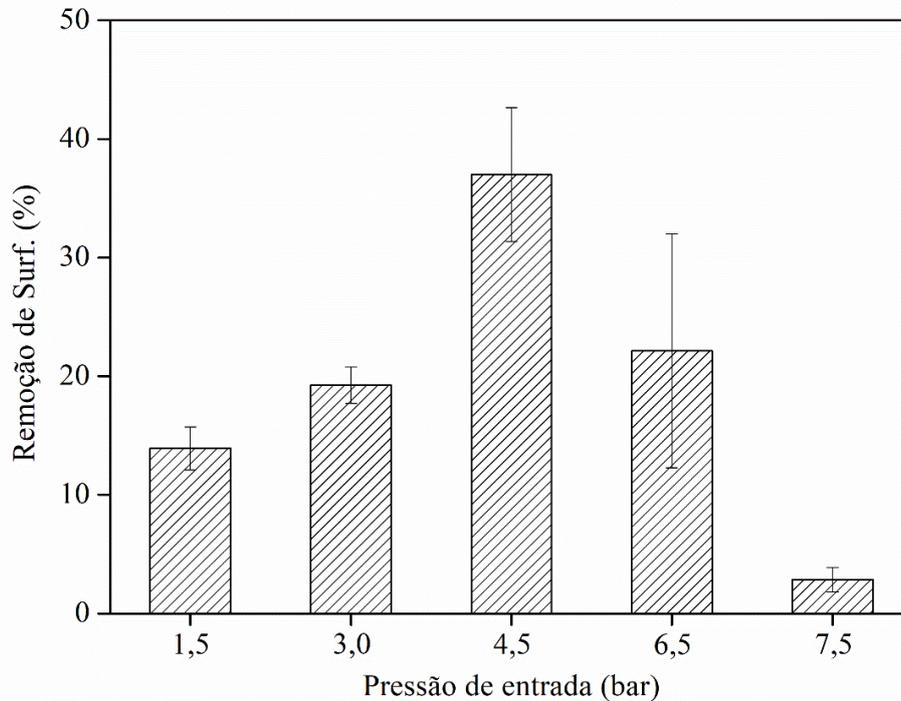
5.2 EFEITO DO NÚMERO DE CAVITAÇÃO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE SURFACTANTES

A extensão da degradação dos poluentes orgânicos depende diretamente da intensidade da cavitação hidrodinâmica que, por sua vez, depende da pressão de entrada, bem como da velocidade de escoamento do fluido através da placa de orifício (SAXENA; SAHARAN; GEORGE, 2018). Quanto maior for a pressão de entrada na constricção, maior será o número de cavidades formadas (ALVES et al., 2019).

Um parâmetro importante que representa o aumento da pressão de entrada e a velocidade de escoamento do fluido é o número de cavitação. O número de cavitação quantifica a intensidade da cavitação, portanto a otimização deste parâmetro reduz o consumo excessivo de energia durante a degradação dos poluentes (BETHI et al., 2017).

Na Figura 10 são apresentados os resultados do efeito da pressão de entrada, do sistema de cavitação hidrodinâmica, na eficiência de remoção de surfactantes aniônicos.

Figura 10 - Relação entre pressão de entrada e a remoção de surfactantes aniônicos. O pH inicial das amostras era de 2,5. As barras de desvio representam o desvio padrão amostral.



Fonte: Do Autor, 2021.

Observa-se que, com o aumento da pressão de 1,5 bar para 4,5 bar, a eficiência na remoção de surfactantes aniônicos aumenta (Figura 10). Isso ocorre porque o aumento da pressão na entrada da placa produz mais cavidades (bolhas) e também mais turbulência, condições essenciais para degradação de poluentes. Na pressão de 1,5 bar, o número de cavitação é 1,075; enquanto na pressão de 4,5 bar, CV é igual a 0,329.

Em resultado adverso, em pressões de 6,5 e 7,5 bar, a remoção de surfactantes foi menor mesmo apresentando os menores valores para o número de cavitação. Esses resultados demonstraram que, em determinadas pressões podem ocorrer um aumento excessivo de bolhas causando nuvens de cavitação. As cavidades se unem formando bolhas de vapor que não entram em colapso, o que resulta na redução da intensidade da cavitação, levando a uma menor formação de radicais livres.

Estes efeitos podem variar de acordo com o tipo de sistema utilizado bem como a amostra a ser degradada. Fenômenos assim foram observados nos trabalhos de Saxena; Saharam; George (2018); Mukherjee et al. (2020) e Bethi et al. (2017).

No trabalho de Prajapat; Cogate (2016), a pressão otimizada ocorreu a 3 bar utilizando cavitação hidrodinâmica para degradar uma solução aquosa de poliacrilamida com o intuito de diminuir a viscosidade da solução. Os autores observaram que em pressões acima de 4 bar não apresentaram boa eficiência para esta finalidade.

O efeito da pressão de entrada para a degradação de um corante foi investigado por Innocenzi; Prisciandaro; Centofanti; Vegliò (2019). Eles verificaram uma pressão ótima de 4 bar. Em experimentos semelhantes, Saharan; Badve; Pandit (2011) indicaram uma pressão ótima de 5 bar para degradar o corante Reativo Red 120, contudo, para este caso o pH não foi otimizado. Supõe-se que ao otimizar o pH pode-se alcançar uma eficiência de remoção de poluentes em pressões menores.

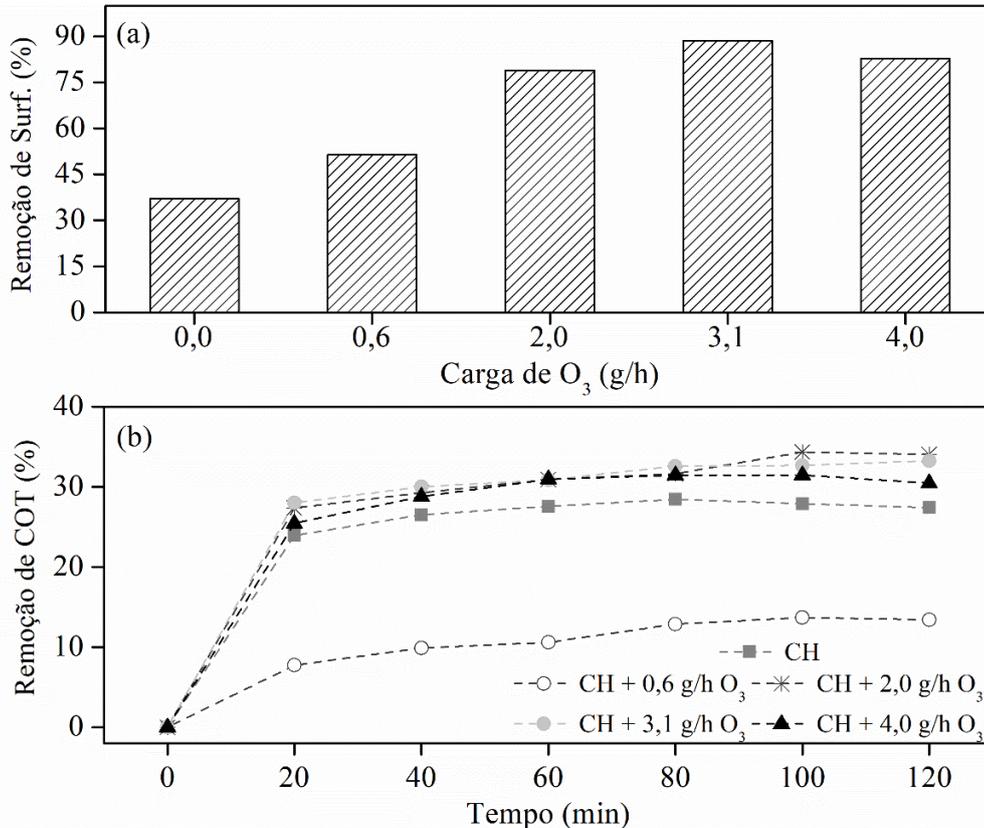
Semelhante aos resultados apresentados até aqui, pressões acima dos valores ótimos diminuem a eficiência de degradação dos poluentes. Corroborando com os resultados alcançados nos experimentos realizados. Baseando-se nos resultados obtidos e levando em consideração aos testes descritos na literatura, foi escolhida para a condução dos próximos experimentos a pressão de 4,5 bar.

5.3 EFEITO DA SINERGIA ENTRE CH E OZÔNIO NA REMOÇÃO DE SURFACTANTES E REDUÇÃO DE COT

O tratamento combinando CH e ozônio foi realizado utilizando um volume de 2,4 litros de amostra a uma pressão fixa (Tabela 5). Para avaliar a capacidade de oxidação da matéria orgânica, realizou-se análises de redução de (COT).

Conforme relatado por Joseph et al. (2021), o ozônio possui grande capacidade de oxidar substâncias recalcitrantes. Contudo, poucos trabalhos abordaram a cavitação hidrodinâmica acoplada a um sistema gerador de ozônio para o tratamento de surfactantes (PATIL et al., 2020), ressaltando assim, a importância desta etapa do trabalho. Neste contexto, uma avaliação da sinergia entre CH e ozônio foi realizada e os resultados são mostrados nas Figuras 11 (a) e (b).

Figura 11 - (a) Efeito da sinergia entre CH e ozônio na remoção de surfactantes após 120 min de tratamento com pH 2,5 e pressão de 4,5; (b) Perfil temporal da redução de COT nos testes combinando CH e ozônio.



Fonte: Do Autor, 2021.

De acordo com os resultados demonstrados na Figura 11 (a), observa-se um aumento na remoção de surfactantes no sistema CH + ozônio em relação à cavitação hidrodinâmica isolada. Nota-se também que a eficiência na remoção de surfactantes aumenta conforme a carga de ozônio eleva-se de 0,6 g/h para 3,1 g/h. Ao aumentar a carga de ozônio para 4,0 g/h há um decaimento no rendimento do processo.

Conforme mostrado na Figura 11 (b), a eficiência de remoção do COT com a cavitação hidrodinâmica e com o processo combinado ao ozônio com cargas de 2,0 g/h, 3,1 g/h e 4,0 g/h foi mais expressiva nos 20 minutos iniciais. Após este tempo, a eficiência aumenta lentamente, atingindo resultados finais de 27%, 34%, 33% e 30% respectivamente. Estes valores de remoção são compatíveis aos alcançados por Patil et al. (2020).

Nota-se que a menor eficiência foi encontrada na combinação CH mais 0,6 g/h de ozônio, indicando que, em concentrações mais baixas de ozônio, o processo de cavitação hidrodinâmica é prejudicado. Em condições ácidas prevalece o ataque direto do ozônio às moléculas dos poluentes. Um tempo maior de prevalência das moléculas de ozônio e oxigênio que não

reagiram com os surfactantes, durante o fenômeno de cavitação, podem dar origem a radicais livres secundários (MAHMOUD; FREIRE, 2007). Para este caso é necessária uma análise mais aprofundada para verificar a formação de radicais livres com menor potencial oxidativo conforme demonstrado nas equações (5) e (6).



O radical $HO_4 \cdot$ é instável e rapidamente se decompõe formando peridroxil (+1,24) e o oxigênio molecular (+1,23) que possuem um potencial de oxidação menor em relação ao radical hidroxila (+2,8), o que pode prejudicar a degradação dos poluentes de interesse (MONDAL; ADAK; DATTA, 2019).

A ozonização de surfactantes foi amplamente estudada nas últimas década. Um estudo realizado por Utrilla et al. (2006) conseguiu excelentes resultados na degradação do surfactante dodecil benzeno sulfonato de sódio. Os autores observaram uma eficiência na remoção de surfactantes de 69%. Neste caso os autores utilizaram ozônio combinado ao carvão ativado em pó, com um tempo de experimento de 5 minutos. Contudo, as concentrações de surfactante aniônicos utilizadas eram pequenas (cerca de $2,8 \times 10^{-5}$ mol).

Fónagy et al. (2018) alcançaram 94% de remoção do surfactante aromático 4-Hidroxibenzenossulfônio e redução do COT de 66% utilizando ozônio associado ao catalizador Ag-TiO₂ com um tempo de experimento de 180 minutos.

Lechuga et al. (2013) testaram a ozonização com carga de 4 g/h para verificar o tempo de remoção de dois tipos de surfactantes (Alquil benzeno sulfonato linear LAS e Alquilpoliglucosídeo AGP). Os resultados apontaram que o tempo necessário para reduzir em 50% a concentração dos surfactantes por ozonização foi de 25,8 minutos para o AGP e 7,13 minutos para o LAS. A remoção do COT também foi observada para ambos indicando uma remoção mais lenta para o AGP em comparação ao LAS, mostrando que o ozônio ataca principalmente os carbonos com dupla ligação presentes no anel aromático do LAS o que explica uma eficiência de remoção mais rápida. Assim, surfactantes com anéis aromáticos em sua estrutura tendem a ser degradados com maior facilidade pelo ozônio.

No caso da amostra utilizada neste trabalho, não foi possível identificar quais espécies de surfactantes estão presentes, entretanto um estudo da cinética de reação poderá ser realizado futuramente para verificar o tempo necessário para remover total ou parcialmente os surfactantes.

Portanto, de acordo com os resultados apresentados, a maior eficiência de oxidação dos poluentes é observada com as vazões de 2,0 e 3,1 g/h, sendo a carga ótima de ozônio a ser administrada em conjunto com a cavitação hidrodinâmica foi de 3,1 g/h, considerando o maior rendimento na remoção de surfactantes aniônicos.

5.4 INTERAÇÃO ENTRE CH/OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

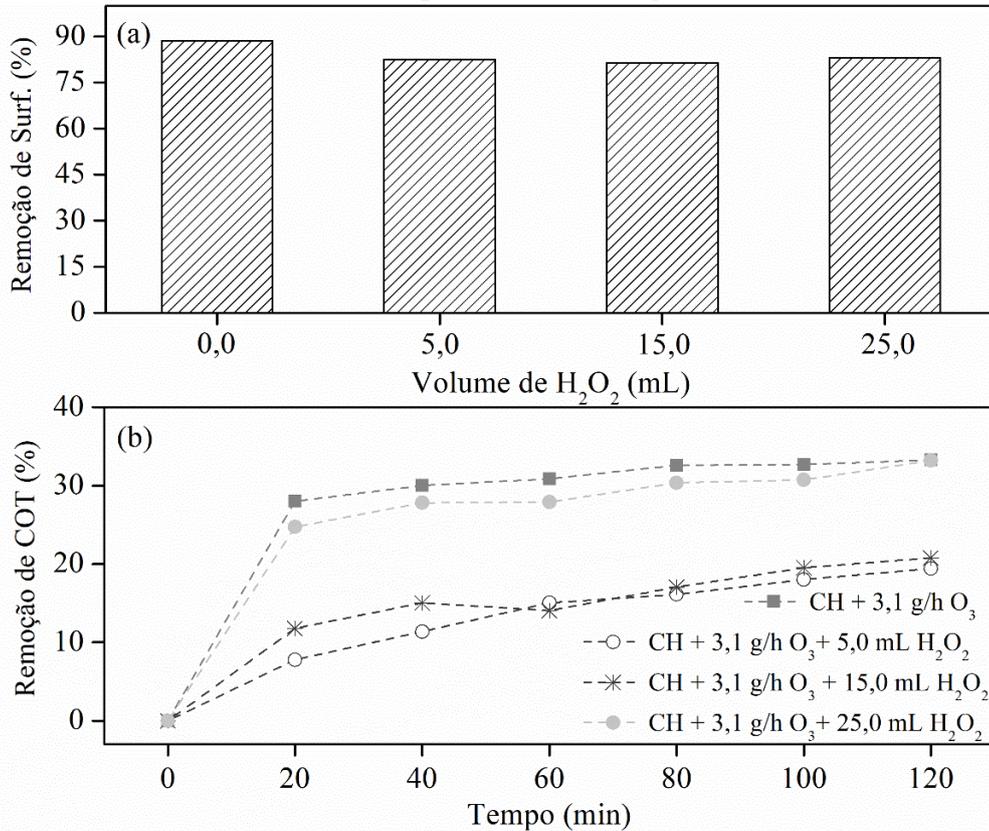
A adição de agentes oxidantes como o O_3 e H_2O_2 ao processo de CH foi realizado com o intuito de aumentar a formação de radicais oxidantes $OH \cdot$, aumentando assim a eficiência em oxidar as substâncias recalcitrantes na amostra do efluente industrial. As reações que podem ocorrer quando H_2O_2 é inserido ao processo de cavitação são descritas na equação a seguir:



Desta forma, testes foram realizados utilizando peróxido de hidrogênio ao sistema, em condições otimizadas (Tabela 5). Os resultados revelaram que a eficiência de remoção máxima de surfactantes foi de 82,98% com o volume de H_2O_2 de 25 ml, conforme apresentada na (Figura 12 a). Os outros resultados tiveram valores bem próximos a taxa de remoção máxima obtida. Contudo, esse resultado não supera a eficiência alcançada nos testes com CH/ O_3 .

Comparando aos trabalhos existentes na literatura os resultados não são satisfatórios. A remoção de surfactantes utilizando HC e peróxido de hidrogênio foi avaliada por Mukherjee et al. (2020) alcançando uma eficiência máxima de remoção de 98,37%. No entanto, os experimentos foram realizados utilizando uma solução contendo apenas surfactante. A presença de outras substâncias presentes em um efluente real influencia na degradação dos surfactantes.

Figura 12 – (a) Interação entre CH (pH 2,5 e pressão 4,5 bar) com adição de ozônio a 3,1 g/h e diferentes volumes de H_2O_2 . (b) Perfil temporal da redução de COT nos testes combinando CH/ozônio e peróxido de hidrogênio.



Fonte: Do Autor, 2021.

Embora a remoção de surfactantes não tenha apresentado mudanças significativas para os três volumes de peróxido de hidrogênio utilizados, ao analisar as taxas de remoção do COT demonstrados na (Figura 12 b), nota-se uma diferença nos resultados. Para os testes com volume de 5 e 15 ml de H_2O_2 , a eficiência em oxidar os compostos reduziu em 42% e 37% em relação aos testes com CH/ O_3 .

A eficiência de remoção de COT aumentou ao adicionar um volume maior de peróxido (25 ml), contudo, os números finais não alcançaram os melhores rendimentos avaliados até o momento. A presença do ozônio em contato com o peróxido de hidrogênio durante o processo de cavitação hidrodinâmica pode formar radicais com menor potencial oxidativo, além da recombinação dos radicais hidroxila, inibindo o potencial de oxidação dos poluentes (MACHADO et al., 2020). As reações que podem ocorrer a partir da interação CH/ O_3 / H_2O_2 são descritas resumidamente nas equações abaixo:



Conforme demonstrado nas equações (11) e (12), a formação do radical peridroxil $HO \cdot_2$ e a recombinação formando peróxido de hidrogênio e oxigênio molecular pode ocorrer segundo (MUKHERJEE et al., 2020). Desta forma, diminuindo o potencial oxidativo e aumentando a formação de bolhas de espuma, pela presença do gás oxigênio a jusante da placa de orifício, atrapalhando o fenômeno de cavitação, conforme relatado por Mukherjee et al. (2020).

A formação de radicais secundários com a adição de peróxido de hidrogênio também foi observada nos trabalhos de MACHADO et al. (2020); RAUT-JADHAV et al., (2016); PATIL et al., (2014); BAGAL; GOGATE (2013). Com isso, a eficiência do sistema em degradar os poluentes é prejudicada. Contudo, ainda permanece as características do ataque direto do ozônio às moléculas de surfactante.

Estas reações secundárias explicam a menor eficiência em oxidar os poluentes utilizando volumes menores de peróxido de hidrogênio em combinação com cavitação hidrodinâmica e ozônio. Desta forma uma alternativa interessante seria verificar a sinergia entre cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio na ausência de ozônio. Além disso, deve-se utilizar outros volumes de H_2O_2 acima de 25 ml para encontrar a proporção ótima do oxidante.

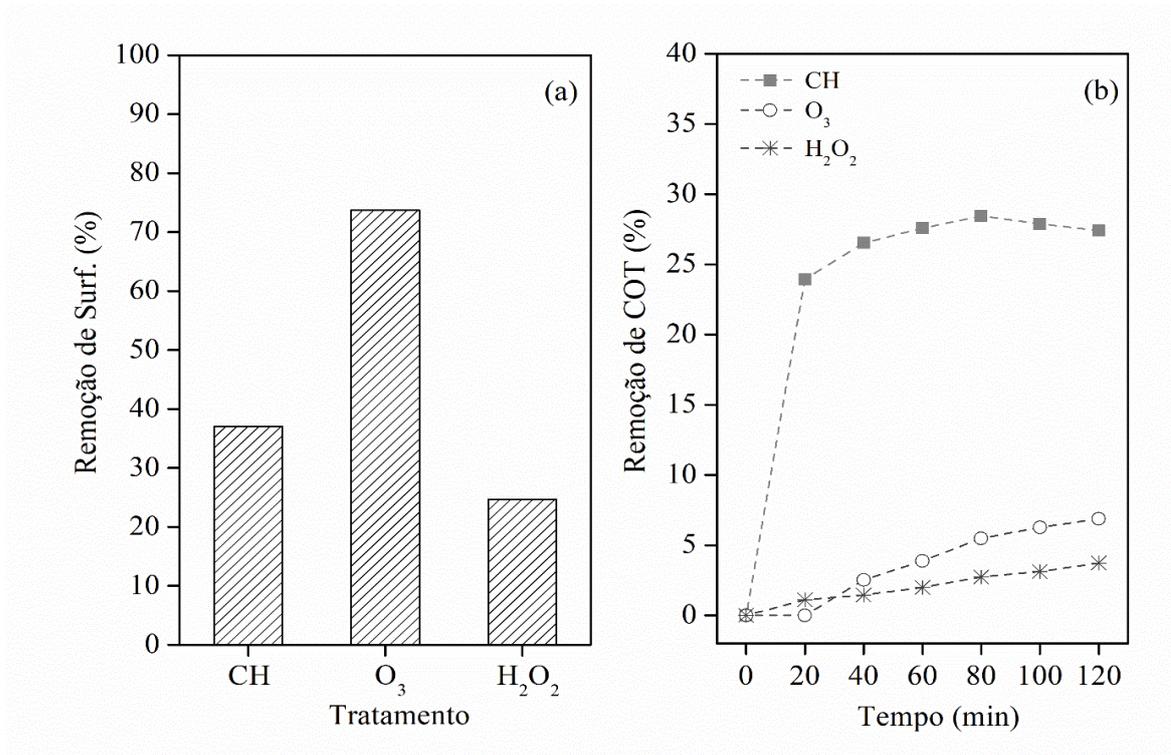
Segundo JOSEPH et al. (2021), a razão molar ótima para uma possível combinação entre peróxido de hidrogênio e ozônio é de 1 mol/ H_2O_2 para 2 mols de O_3 . Estes dados podem ser levados em consideração para experimentos futuros.

5.5 AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS POR CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA OZONIZAÇÃO E ADIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO REALIZADOS SEPARADAMENTE

A avaliação da remoção de surfactantes e mineralização dos poluentes foi estudada, verificando os efeitos da CH, ozonização e adição de peróxido de hidrogênio separadamente. Os testes foram conduzidos utilizando 2,4 litros da amostra com pH de 2,5. Para a cavitação hidrodinâmica a pressão de entrada foi de 4,5 bar. A ozonização ocorreu a uma carga de 3,1 g/h

e o ensaio com adição de H_2O_2 foi realizado com um volume de 25 ml. Para todos os testes a temperatura inicial foi de 21 °C com duração de 120 minutos.

Figura 13 - Avaliação dos tratamentos por CH/ O_3 / H_2O_2 analisados separadamente, com cavitação hidrodinâmica em pressão de 4,5 bar, ozônio com carga de 3,1 g/h, 25 ml de peróxido de hidrogênio. Todos os experimentos realizados com pH de 2,5.



Fonte: Do Autor, 2021.

A maior eficiência de remoção de surfactantes apresentada na Figura 13 (a) foi obtida pela ozonização com eficiência de 73%, seguidos pela CH com média de 37% e adição de H_2O_2 com 25%. Nota-se que, ao comparar aos resultados da análise do COT, Figura 13 (b), para verificar a capacidade de oxidação da matéria orgânica, ou seja, a capacidade de transformar os poluentes em CO_2 e água, a cavitação hidrodinâmica alcança resultados bem acima aos obtidos pela ozonização e adição de peróxido.

O ozônio molecular não possui alta eficiência para oxidar matéria orgânica carbonácea. A remoção de surfactantes e COT alcançadas neste trabalho, utilizando apenas o ozônio, são bem próximas aos resultados de Lotito et al. (2021). Em outro trabalho, Zhao et al. (2020) obtiveram uma eficiência de 22% de redução de COT de um efluente da indústria Têxtil. Contudo, ao adicionar catalizadores contendo ferro dopado com prata a eficiência aumentou consideravelmente para 70%. A utilização de catalizadores para aumentar e acelerar as reações

de oxidação da matéria orgânica é promissora, mas ainda limitada pelo alto custo e a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos conforme descrito pelos autores citados neste parágrafo.

A oxidação por ozonização realizada neste estudo foi menor comparado aos trabalhos de Bagha et al. (2011) e Lechuga et al. (2013). Entretanto, o pH abordado nos trabalhos citados ocuparam a faixa neutra e alcalina. O ozônio se decompõe em radicais livres em pH alcalino aumentando assim a capacidade de oxidar a matéria orgânica, o que explica uma maior eficiência de remoção comparada aos resultados alcançados pelo presente estudo.

A oxidação pelo peróxido de hidrogênio obteve a menor eficiência indicando uma menor formação de radicais livres, ainda sim, ele foi capaz de remover 25% dos surfactantes presentes na amostra. Desta forma, pode-se concluir que, o ozônio e o peróxido de hidrogênio são capazes de quebrar as ligações das moléculas de surfactante, transformando em moléculas menores, alterando assim as características dos tensoativos. Entretanto, não são fortes o suficiente para reduzir grandes concentrações de COT.

Diante do exposto, ressalta-se a importância da combinação entre os tratamentos com a cavitação hidrodinâmica. Comparando os resultados apresentados anteriormente, um aumento de 18% na remoção de COT é observado ao inserir O₃ gasoso (carga de 3,1 g/h) durante o processo de cavitação hidrodinâmica.

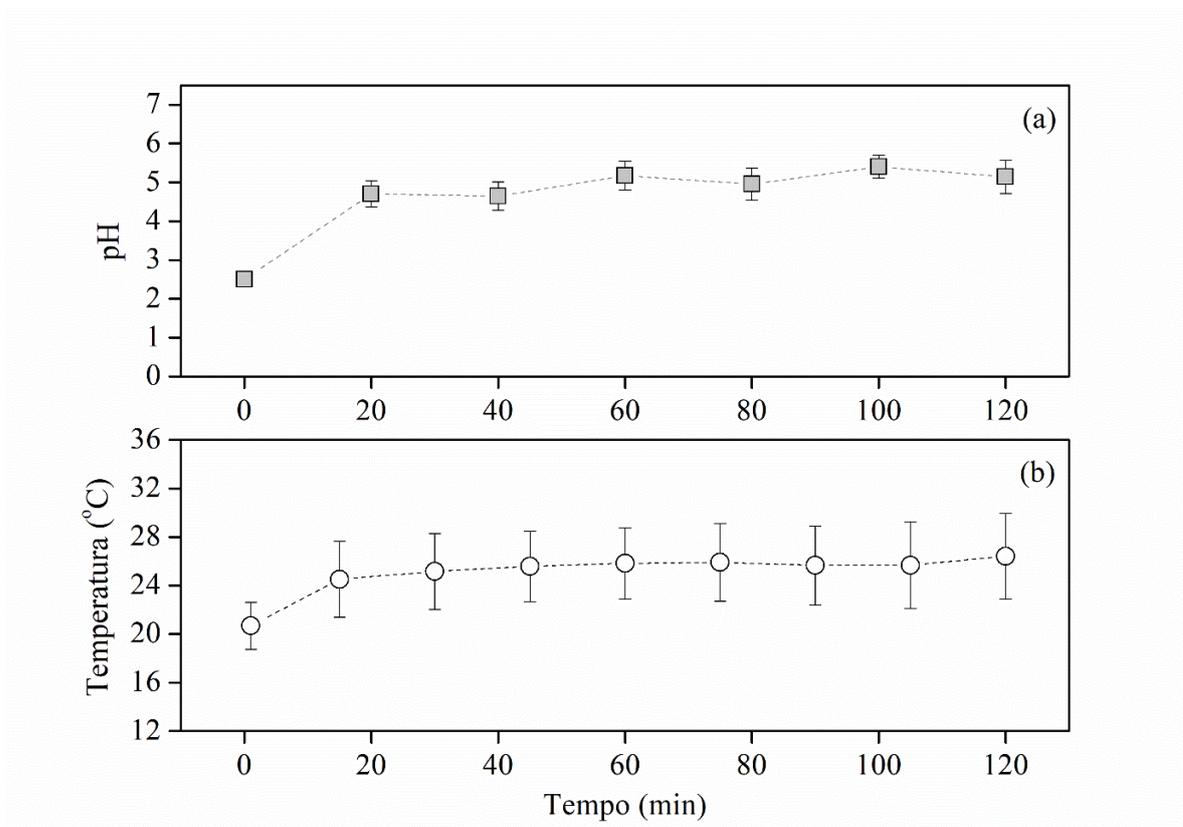
Além disso, observa-se que uma maior remoção de COT ocorre nos primeiros 20 minutos dos experimentos o que pode auxiliar na redução do consumo de energia e reagentes, reduzindo os custos do tratamento para a indústria. Ou seja, um estudo para otimizar as condições ótimas das tecnologias testadas, em seguida, um estudo em escala piloto para a confirmação dos resultados.

5.6 VARIAÇÃO DO pH E TEMPERATURA DURANTE O TRATAMENTO COM CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

A variação do pH e da temperatura, durante o tratamento por cavitação hidrodinâmica, pode ser observada em intervalos de 20 minutos. Para isso utilizou-se o equipamento pHmetro e termômetro analógico de álcool colorido.

Os resultados foram esboçados de acordo com a Figura 14 (a) e apontam que, em média, os valores de pH aumentam cerca de 40 % nos 20 primeiros minutos de experimento. Após este tempo observa-se uma variação pequena até a finalização do teste, indicando que a maior fração de radicais hidroxila ocorre nos minutos iniciais da cavitação hidrodinâmica em perfil ácido.

Figura 14 - Variação do pH e temperatura durante o tratamento por cavitação hidrodinâmica.



Fonte: Do Autor, 2021.

Semelhante ao que ocorre com o pH, uma maior variação da temperatura também é observada nos primeiros 20 minutos, conforme demonstrado na Figura 14 (b). Entretanto, ela é estabilizada devido a ação do trocador de calor. O controle da temperatura é importante para a solubilidade do ozônio bem como para a preservação do sistema de cavitação. De acordo com Joseph et al. (2021), o ozônio possui maior solubilidade em meio aquoso a 20 °C, entretanto não foi possível atingir esta temperatura durante os ensaios.

5.7 RESULTADO GERAL PARA A EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE SURFACTANTES E COT DOS TESTES REALIZADOS

Na Tabela 6 estão descritos os resultados em porcentagem de remoção de surfactantes para cada ensaio realizado. Verifica-se que o teste de número 30, ao qual foram adotadas a combinação da CH e ozônio, obteve-se a maior remoção de surfactantes com cerca de 88 % de eficiência.

Tabela 6 - Descrição dos testes realizados em função da porcentagem de remoção de surfactantes não iônicos.

T.	Descrição do Teste	pH	Pressão bar	% de remoção de surfactantes
1	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	4,5	37,73216031
2	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	4,5	42,23722276
3	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	4,5	30,3527074
4	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	4,5	4,5	20,0305033
5	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	4,5	4,5	23,31165583
6	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	4,5	4,5	19,33503836
7	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	6,5	4,5	9,161894846
8	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	6,5	4,5	9,533366784
9	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	6,5	4,5	12,75949367
10	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	8,5	4,5	22,28047182
11	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	8,5	4,5	19,46222791
12	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	8,5	4,5	26,02545969
13	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	1.5	14,55725545
14	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	1.5	11,84272856
15	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	1.5	15,31664212
16	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	3.0	19,05236908
17	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	3.0	20,88639837
18	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	3.0	17,82674011
19	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	6.5	34,60887233
20	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	6.5	1,94565582
21	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	6.5	11,0403397
22	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	6.5	4,98960499
23	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	7.7	2,129402129
24	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	7.6	4,020848846
25	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	7.5	2,375649592
26	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	6.5	29,91315536
27	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	6.5	25,45818061
28	Tratamento com CH e 0,6 g/h ozônio	2,5	4.5	51,39190953
29	Tratamento com CH e 2,0 g/h ozônio	2,5	4.5	78,91107941
30	Tratamento com CH e 3.1 g/h ozônio	2,5	4.5	88,57469761
31	Tratamento com CH e 4.0 g/h ozônio	2,5	4.5	82,67034991
34	Tratamento com CH e 3.1 g/h ozônio + 5 ml peróxido de hidrogênio	2,5	4.5	82,46957205
35	Tratamento com CH e 3.1 g/h ozônio + 15 ml peróxido de hidrogênio	2,5	4.5	81,30824991
36	Tratamento com CH e 3.1 g/h ozônio + 25 ml peróxido de hidrogênio	2,5	4.5	82,98696007
37	Tratamento com 25 ml de peróxido de hidrogênio	2,5	0	24,67274891
38	Tratamento com 3.1 g/h ozônio	2,5	0	73,69557395

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Na Tabela 7 são mostrados os resultados finais da remoção de carbono orgânico total. A maior eficiência observada corresponde aos testes de número 3 e 4 com 34,05 e 33,26% respectivamente.

Tabela 7 - Descrição dos resultados da porcentagem de remoção final de COT dos testes realizados.

T.	Descrição do Teste	pH	Pressão bar	% de remoção de COT
1	Tratamento com cavitação hidrodinâmica	2,5	4,5	27,40
2	Tratamento com CH e 0,6 g/h ozônio	2,5	4.5	13,42
3	Tratamento com CH e 2,0 g/h ozônio	2,5	4.5	34,05
4	Tratamento com CH e 3.1 g/h ozônio	2,5	4.5	33,26
5	Tratamento com CH e 4.0 g/h ozônio	2,5	4.5	30,47
6	Tratamento com CH e 3.1 g/h ozônio + 5 ml peróxido de hidrogênio	2,5	4.5	19,41
7	Tratamento com CH e 3.1 g/h ozônio + 15 ml peróxido de hidrogênio	2,5	4.5	20,78
8	Tratamento com CH e 3.1 g/h ozônio + 25 ml peróxido de hidrogênio	2,5	4.5	33,21
9	Tratamento com 25 ml de peróxido de hidrogênio	2,5	0	3,71
10	Tratamento com 3.1 g/h ozônio	2,5	0	6,87

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Nota: T. corresponde ao número do teste realizado.

6 PERSPECTIVAS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO EM ESCALA PILOTO NA INDÚSTRIA

Levando em consideração os resultados para remoção de surfactantes e COT apresentados nas Tabelas 6 e 7, a combinação da cavitação hidrodinâmica associada a uma carga de 3,1 g/h de ozônio é indicada para a realização de um projeto piloto de aplicação industrial para a confirmação dos resultados.

Os resultados para a combinação citada acima alcançaram a maior eficiência de remoção de surfactantes, atendendo ao que é exigido pela Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011. Desta forma, a cavitação hidrodinâmica combinada ao ozônio pode ser testada como alternativa para um pós tratamento na indústria geradora do efluente.

Ressalta-se ainda, a possibilidade de investigar outros parâmetros no projeto piloto, nos quais são descritos do tópico 8 RECOMENDAÇÕES, com o propósito de verificar um menor custo operacional no pós tratamento com cavitação hidrodinâmica.

7 CONCLUSÃO

O processo de cavitação hidrodinâmica, quando associado a oxidantes, é uma alternativa viável e eficiente como pós tratamento nas ETEs de indústrias que produzem efluentes com elevadas concentrações de surfactantes e COT. Os resultados desse estudo revelaram que:

- A otimização dos parâmetros hidráulicos do sistema de cavitação foi fundamental para que os resultados apresentados fossem alcançados;
- A cavitação hidrodinâmica, quando associada ao ozônio, alcançou os melhores resultados para a remoção de surfactantes e COT com 88% e 34% de eficiência, respectivamente;
- A combinação entre CH/O₃/H₂O₂ apesar de oferecer uma boa eficiência na remoção de surfactantes, não obteve a redução nas concentrações de COT como era esperado. Desta forma, estudos mais aprofundados devem ser realizados.
- O ozônio na carga de 3,1 g/h em condição ácida com pH de 2,5 apresentou elevada eficiência na remoção de surfactantes com resultado de 73%, entretanto para redução de matéria orgânica os resultados não foram satisfatórios.
- O experimento com peróxido de hidrogênio, na ausência da cavitação hidrodinâmica, não conseguiu bons resultados na remoção de surfactantes e COT.

8 RECOMENDAÇÕES

Para garantir o menor custo em relação a energia e melhor eficiência na remoção de poluentes como surfactantes e COT, recomenda-se avaliar outros procedimentos e parâmetros como:

- Otimização do tempo, reduzindo assim o custo em relação a energia elétrica;

- Analisar o diâmetro e o número de furos na placa de orifício, para verificar a eficiência de remoção de surfactantes e COT;
- Avaliar outros dispositivos de cavitação hidrodinâmica, como tubos Venturi;
- Injetar o ozônio em outros pontos no sistema de cavitação hidrodinâmica, para investigar a influência do escoamento na solubilidade do ozônio e a eficiência de remoção dos poluentes.

REFERÊNCIAS

- ABNT, 1989. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água-Determinação de surfactantes aniônicos pelo método espectrofotométrico do azul de metileno, Rio de Janeiro-RJ, 7p., 1989. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=4640>. Acesso em: 06 fev. 2020.
- ALI, H. M.A.M.M.S.; SILVA, C.; ROYER, B. et al. Chemically modified polyvinyl choride for removal of thionine dye (Lauth's Violet). **Materials**. v. 10, ed. 11, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma10111298>. Acesso em: 29 mai. 2020.
- ALVES, P.H.L et al. COD removal from sucrose solution using hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide: a comparison between Venturi device and orifice plate. **RBRH**, v. 24, Porto Alegre. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/2318-0331.241920180147>. Acesso em 12 nov. 2019.
- AMAT, A. M.; ARQUES, A.; MIRANDA, M. A. et al. Degradation of two comercial nionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation. **Environmental Engineering Science**. v. 24, ed. 6, 2007. Disponível em: <https://DOI:10.1089/ees.2006.0030>. Acesso em: 25 jun. 2021.
- ANVISA (Brasil). Conheça as tintas de tatuagem autorizadas. Brasília. DF: ANVISA, 2016. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/noticias//asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/saiba-quais-sao-as-tintas-de-tatuagem-autorizadas-no-brasil/219201?inheritRedirect=false. Acesso em 28 nov. 2019.
- ARAÚJO, K.S. et al. Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, n. 02, p. 387-401. Taubaté. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>. Acesso em: 22 nov. 2019.
- ARROJO, S.; BENITO, Y. 2008. A theoretical study of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, p. 203–211. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.007>. Acesso em 08 nov. 2019.
- BAGAL, M. V.; GOGATE P. R. Degradation of 2,4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes. **Ultrasonics**

- Sonochemistry**. v. 20, n. 5, p. 1226-1235, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.02.004>. Acesso em: 26 ago. 2021.
- BATISTA, M.D.; ANHÊ, A.C.B.M.; GONÇALVES, J.C.S.I. Use of Hydrodynamic Cavitation for Algae Removal: Effect on the Inactivation of Microalgae Belonging to Genus *Scenedesmus*. **Water, Air, & Soil Pollution**. v. 228, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3624-x>. Acesso em: 09 jul. 2020.
- BERGERO, M.F.; LUCCHESI, G.L. Degradation of cationic surfactants using immobilized bacteria: Its effect on adsorption to activated sludge. **Journal of Biotechnology**. v. 273-273, p. 1-6, apr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2018.03.003>. Acesso em: 29 mai. 2012.
- BISSET, J. L.; FANMOE, J.; HNATIUC, E. Degradation of surfactant by cold plasma treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 4, ed. 1, p. 385-387, mar. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.011>. Acesso em: 16 jun. 2021.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução Nº 55, de 6 de agosto de 2008. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2008. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2008/res0055_06_08_2008.html. Acesso em 28 nov. 2019.
- BENTO, R. M. F. et al. Improvements in the enzymatic degradation of textile dyes using ionic-liquid-based surfactants. **Separation and Purification Technology**. v. 235, 18 mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116191>. Acesso em: 13 jun. 2021.
- BELTRAN, F. J.; CARCÍA-ARAYA, J. F.; ÁLVAREZ, P. M. Sodium dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater. 1. Kinetics of decomposition by ozonation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 39, ed. 7, p. 2214-2220, jun. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie990721a>. Acesso em: 01 jul. 2021.
- BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; POTOROKO, I. et al. Novel hibrid system based on hydrodynamic cavitation for treatment of dye wastewater: A first report on bench scale study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 5, ed. 2, p. 1874-1884, abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.026>. Acesso em: 25 mai. 2021.
- CAHAN, R.; MATANYA, S.; YAAKOV, A. et al. Innovative utilization of coal bottom ash for bioremediation of toxic organic pollutants. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 85, p. 421-428, nov. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.08.010>. Acesso em: 28 mai. 2020.
- CAKO, E.; GUNASEKARAN, K. D.; SOLTANI, R. D. C.; BOCZKAJ, G. Ultrafast degradation of brilliant cresyl blue under hydrodynamic cavitation based advanced oxidation processes (AOPs). **Water Resources and Industry**. v. 24, dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2020.100134>. Acesso em: 23 jul. 2021.
- CAMPBELL, T.; HOFFMANN, M. R. Sonochemical degradation of perfluorinated surfactants: Power and multiple frequency effects. **Separation and Purification Technology**. v. 153, ed. 3, p. 1019-1027, 17 dez. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.053>. Acesso em: 16 jun. 2021.

CARNEIRO, P.A.; UMBUZEIRO, G.A.; OLIVEIRA, D.P.; ZANONI, M.V.B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 174, ed. 1-3, p. 694-699, fev. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.106>. Acesso em: 08 jul. 2020.

CEHOVIN, M. et al. Hydrodynamic cavitation in combination with the ozone, hydrogen peroxide and the UV-based advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 37, p. 394-404, jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.036>. Acesso em: 18 mai. 2021.

CHEN, M. H.; HSU, L.; WU, J. L. et al. Exposure to benzidine caused apoptosis and malformation of telencephalon region in zebrafish. **Environmental Toxicology**. v. 29, ed. 12, p. 1428-1436, 2014. Disponível em: <https://doi.org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1002/tox.21873>. Acesso em: 27 jul. 2020.

CHOI, J.; et al. Hydrodynamic cavitation and activated persulfate oxidation for degradation of bisphenol A: kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 323-332, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.018>. Acesso em 12 nov. 2019.

COGATE, P.R.; PATIL, P.N. Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes. **Ultrasonics Sonochemistry**. v.25, p. 60-69, jul. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.016>. Acesso em: 30 jun. 2020.

CONAMA-Concelho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 21 mai. 2021.

DEHGHANI, M. H.; ZAREI, A.; YOUSEFI, M. Efficiency of ultrasound for degradation of an anionic surfactant from water: Surfactant determination using methylene blue active substances method. **MethodsX**. v. 6, p. 805-814, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.03.028>. Acesso em: 17 jun. 2021.

DEROUICH, G.; YOUNSSI, S.A.; BENNAZHA, J. et al. Development of low-cost polypyrrole/sintered pozzolan ultrafiltration membrane and its highly efficient performance for congo red dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 8, ed. 3, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103809>. Acesso em 13 jul. 2020.

DESTAILLATS, H.; HUNG, H. M.; HOFFMANN, M. R. Degradation of alkylphenol ethoxylate surfactants in water with ultrasonic irradiation. **Environmental Science & Technology**. v. 34, ed. 2, p. 311-317, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es990384x>. Acesso em: 13 jul. 2021.

DHANKE, P.B.; WAGH, S.M. Intensification of the degradation of Acid RED-18 using hydrodynamic cavitation. **Emerging Contaminants**. v. 6, p. 20-32, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.12.001>. Acesso em: 05 jun. 2020.

DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). **Water, Air, & Soil Pollution**. v. 227, p. 269, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2973-1>. Acesso em 21 de mai. 2020.

DULAR, M.; BULC-GRIESSLER, T.; AGUIRRE, G.T.; et al. Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**. V. 29, p. 577-588, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.010>. Acesso em: 22 mai. 2020.

FÓNAGY, O.; et al. Application of ozonation and silveration for heterogeneous photocatalytic degradation of an aromatic surfactant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 366, p. 152-161, nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.054>. Acesso em 14 jun. 2021.

GAGOL, M.; PRZYJAZNY, A.; BOCZKAJ, G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review. **Chemical Engineering Journal**. v. 338, p. 599-627, abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>. Acesso em: 02 jun. 2020.

GARCIA, M. T.; RIBOSA, I.; KOWALCZYK, I. et al. Biodegradability and aquatic toxicity of new cleavable betainate cationic oligomeric surfactants. **Journal of Hazardous Materials**. v. 371, p. 108-114, 5 jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.005>. Acesso em: 01 ago. 2021.

GIELDOWSKA-BULSKA, A.; PERKOWSKI, J.; KOS, L. The application of ozone in the decomposition of aqueous solutions of non ionic surfactants. **Ozone: Science & Engineering**. v. 26, ed. 2, p. 217-225, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919510490439636>. Acesso em: 28 mai. 2021.

GOMES, A.C; FERNANDES, L.R.; SIMÕES, R.M.S. Oxidation rates of two textile dyes by ozone: Effect of pH and competitive kinetics. **Chemical Engineering Journal**. v. 189, p. 175-181, mai. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.051>. Acesso em: 19 mai. 2020.

GORE, M.M.; SAHARAN, V.K.; PINJARI, D.P. et al. Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation-based hybrid techniques. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 21, ed. 3, p. 1075-1082, mai. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.11.015>. Acesso em: 30 jun. 2020.

GRANT, A. C.; TWIGG, P.C.; BAKER, R. et al. Tattoo ink nanoparticles in skin tissue and fibroblasts. **Beilstein J. Nanotechnol**, v. 6, p. 1183-1191. (United Kingdom). 2015. Disponível em: 10.3762 / bjnano.6.120. Acesso em: 09 nov. 2019.

GROCE, R.; CINÀ, F.; LOMBARDO, A.; CRISPEYN, G. et al. Aquatic toxicity of several textile dye formulations: Acute and chronic assays with *Daphnia magna* and *Raphidocelis subcapitata*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 144, p. 79-87, out. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.046>. Acesso em: 11 jul. 2020.

GUARANTINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23, jan./ fev. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000100013>. Acesso em: 02 jul. 2020.

GUILBOT, J.; KERVERDO, S.; MILIUS, A. et al. Life cycle assessment of surfactants: the case of an alkyl polyglucoside used as a self-emulsifier in cosmetics. **Green Chemistry**. v. 5, p. 3337-3354, out. 2013. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1039/C3GC41338A>. Acesso em: 03 fev. 2021.

HANCI, O. T.; ALATON, A. I.; GENC, B. Degradation of the nonionic surfactant Triton™ X-45 with $HO \cdot$ and $SO_4^{\cdot-}$ – Based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**. v. 239, p. 332-340, 1 marc. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.033>. Acesso em 21 jul. 2021.

HARAMAGATTI, C. R.; DHANDE, P.; BHAVSAR, R. et al. Role of surfactants in the stability of dispersions iron oxide yellow. **Progress in Organic Coatings**. v. 120, p. 260-265, jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.03.006>. Acesso em: 07 fev. 2021.

HILARES, R. T.; IENNY, J. V.; MARCELINO, P. F.; AHMED, M. A. et al. Ethanol production in a simultaneous saccharification and fermentation process with interconnected reactors employing hydrodynamic cavitation-pretreated sugarcane bagasse as raw material. **Bioresource Technology**. v. 243, 652–659, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.159>. Acesso em: 13 jul. 2020.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: A review. **Ozone: Science & Engineering**. v. 26, ed. 4, p. 327-343, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919510490482160>. Acesso em: 22 jun. 2021.

INNOCENZI, V.; PRISCIANDARO, M.; CENTOFANTI, M.; VEGLIÒ, F. Comparison of performances of hydrodynamic cavitation in combined treatments based on hybrid induced advanced Fenton process for degradation of azo-dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, ed. 3, jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103171>. Acesso em: 22 mai. 2019.

JOSEPH, C. G. et al. Ozonation treatment processes for the remediation of detergent wastewater: A comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 21 jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106099>. Acesso em: 23 jul. 2021.

JUNG, K.W.; PARK, D.S.; HWANG, M.J.; AHN, K.H. Decolorization of Acid Orange 7 by an electric field-assisted modified orifice plate hydrodynamic cavitation system: Optimization of operational parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 26, p. 22-29, set. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.02.010>. Acesso em: 03 jul. 2020.

KABRA, A.N. et al. Phytoremediation of textile effluent and mixture of structurally different dyes by *Glandularia pulchella* (Sweet) Tronc. **Chemosphere**. v. 87, ed. 3, p. 265-272. Abr. 2012. Disponível em: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.052>. Acesso em: 04 jun. 2020.

- KARRAY, F.; MEZGHANI, M.; MHIRI, N.; et al. Scale-down studies of membrane bioreactor degrading anionic surfactants wastewater: Isolation of new anionic-surfactant degrading bacteria. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 114, p. 14-23, out. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.05.020>. Acesso em: 16 jun. 2021.
- KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S.Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, p. 4676-4697. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>. Acesso em: 13 nov. 2019.
- KELM, M.A.P.; JUNIOR, M.J.S.; HOLANDA, S.H.B. et al. Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 26, p. 28558–28573, 2019. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11356-018-3833-x>. Acesso em: 02 jul. 2020.
- KRAHNSTOVER, T.; WINTGENS, T. Separating powdered activated carbon (PAC) from wastewater – Technical process options and assessment of removal efficiency. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, ed. 5, p. 5744-5762. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.001>. Acesso em: 25 nov. 2019.
- KUMAR, V.V.; SIVANESAN, S.; CABANA, H. Magnetic cross-linked laccase aggregates — Bioremediation tool for decolorization of distinct classes of recalcitrant dyes. **Science of The Total Environment**. v. 487, p. 830-839, jul. 2014. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.scitotenv.2014.04.009>. Acesso em: 04 jun. 2020.
- LAN, Y.; LIN, J. Clay-assisted dispersion of organic pigments in water. **Dyes and Pigments**. v.90, ed. 1, p. 21-27. 2011. Disponível em: <https://doiorg.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.dyepig.2010.11.007>. Acesso em 30 nov. 2019.
- LAUX, P. et al. A medical-toxicological view of tattooing. **The Lancet**, v. 387, p. 395-402. (London, England). 2016. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(15\)60215-X](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(15)60215-X). Acesso em: 08 nov. 2019.
- LECHUGA, M.; ARTEAGA-FERNÁNDEZ, A.; SERRANO-FERNÁNDEZ, M. et al. Combined use of ozonization and biodegradation of anionic and no anionic surfactants. **Journal of Surfactants and Detergents**. v. 17, ed. 2, p. 363-370, 21 abr. 2013. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.org.br/10.1007/s11743-013-1480-2>. Acesso em: 05 mai. 2021.
- LECHUGA, M. et al. Ozonation of Anionic and Non-ionic Surfactants in Aqueous Solutions: Impact on Aquatic Toxicity. **Journal of Surfactants and Detergents**. v. 16, ed. 5, p. 779-784, set. 2013. Disponível em: DOI:10.1007/s11743-013-1464-2. Acesso em: 05 mai. 2021.
- LI, G.; YI, L.; WANG, J.; SONG, Y. Hydrodynamic cavitation degradation of Rhodamine B assisted by Fe³⁺-doped TiO₂: Mechanisms, geometric and operation parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 60. jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104806>. Acesso em: 27 jun. 2020.

LI, M. et al. Study of Venturi tube geometry on the hydrodynamic cavitation for the generation of microbubbles. **Minerals Engineering**, v. 132, p. 268-274. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.001>. Acesso em: 14 nov. 2019.

LI, W.; WU, Z.; WANG, W. et al. Eutrophic water purification efficiency using a combination of hydrodynamic cavitation and ozonation on a pilot scale. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 22, p. 6298-6307, nov. 2014. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11356-014-3889-1>. Acesso em: 30 jun. 2020.

LIM, S.; CHU, W.; PHANG, S. Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. **Bioresource Technology**. v. 101, ed. 19, p. 7314-7322. Out. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.092>. Acesso em: 01 jun. 2020.

LIU, G.; ZHOU, J.; CHEN, C. et al. Decolorization of azo dyes by *Geobacter metallireducens*. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 97, p. 7935-7942. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4545-7>. Acesso em: 03 jun. 2020.

LOTITO, A. M.; FRATINO, U.; BERGNA, G.; LACONI, C. Integrated biological and ozone treatment of printing textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**. v. 195-196, p. 261-269, jul. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.006>. Acesso em: 12 jun. 2021.

LU, Y.; FANG, W.; KONG, J. et al. A microporous polymer ultrathin membrane for the highly efficient removal of dyes from acidic saline solutions. **Journal of Membrane Science**. v. 603, mai. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118027>. Acesso em: 13 jul. 2020.

MACHADO, P.R.; SOEIRA, T.V.R.; PAGAN, F.S. et al. Synergistic bromothymol blue dye degradation with hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide (H₂O₂). **Rev. Ambient. Água**. v.15, ed.3, Taubaté, jun. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2518>. Acesso em: 09 jul. 2020.

MADIKKERI, G.L.; COGATE, P.L.; PANDIT, A.B. Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil. **Fuel**. v. 137, p. 285-292. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.013>. Acesso em: 22 jul. 2020.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. New methods for enhancing ozone efficiency on contaminated water treatment. **Química Nova**. v. 30, ed. 1, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100032>. Acesso em: 24 ago. 2021.

MAKAREWICZ, E.; MICHALIK, A. Research on the influence of the type of surfactant and concentrator on pigment aqueous dispersion. *Journal of surfactants and detergents*. v. 17, p. 773-784, 2014. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11743-013-1518-5>. Acesso em: 14 abr. 2021.

MASUYAMA, A.; ENDO, C.; TAKEDA, S. et al. Twin ozone cleavable surfactants. Its active surface, ozonolysis and biodegradability properties. **Langmuir**. v. 16, ed. 2, p. 368-373, 1999. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1021/la9907578>. Acesso em: 04 jan. 2021.

- MENDONÇA, A.R.V.; ZANARDI, G.B.; BRUM, S.S. et al. RR2 dye adsorption to *Hymenaea courbaril* L. bark activated carbon associated with biofilm. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 26, p. 28524-28532, nov. 2018. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11356-018-3786-0>. Acesso em: 28 mai. 2020.
- MERKOVA, M. et al. Degradation of the surfactant Cocamidopropyl betaine by two bacterial strains isolated from activated sludge. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 127, p. 236-240, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.or/10.1016/j.ibiod.2017.12.006>. Acesso em: 12 jul. 2021
- MINGHETTI, P.; MUSAZZI, U.M.; DORATI, R.; ROCCO, P. The safety of tattoo inks: Possible options for a common regulatory framework. **Science of The Total Environment**. v. 651, ed. 1, p. 634-637, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.178>. Acesso em: 02 jul. 2020.
- MISHRA, A.; MALIK, A. Novel fungal consortium for bioremediation of metals and dyes from mixed waste stream. **Bioresource Technology**. v. 171, p. 217-226, nov. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.047>. Acesso em: 04 jun. 2020.
- MOHOLKAR, V. S., PANDIT, A. B., Modeling of hydrodynamic cavitation reactors: a unified approach. **Chemical Engineering Science**. Oxford, v. 56, p. 6295-6302, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00253-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00253-6). Acesso em: 08 jul. 2020.
- 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, p. 237-243, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.030>. Acesso em 12 mai. 2021.
- MUKHERJEE, A. et a. Surfactant degradation using hydrodynamic cavitation based hybrid advanced oxidation technology: A techno economic feasibility study. **Chemical Engineering Journal**. v. 398, oct. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125599>. Acesso em: 21 jun. 2021.
- MUSMARRA, D. et al. Degradation of ibuprofen by hydrodynamic cavitation: Reaction pathways and effect of operational parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 76-83, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.002>. Acesso em 12 nov. 2019.
- NALDONI, A.; SCHIBOULA, A.; BIANCHI, C. L. et al. Mineralisation of surfactants using ultrasound and the advanced fenton process. **Water Air Soil Pollut**. v. 215, p. 487-495, 2011. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11270-010-0493-y>. Acesso em: 15 jun. 2021.
- NETO, E.F.A. et al. Use of the cavitation hydrodynamics applied to water treatment. **Eng. Sanit. Ambient**. vol.19 no.2 Rio de Janeiro. 2014. Disponível em: [http:// DOI: 10.1590/S1413-41522014000200001](http://DOI:10.1590/S1413-41522014000200001). Acesso em 08 nov. 2019.

OGAWA, T.; KAWASE, Y. Effect of solution pH on removal of anionic surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) from model wastewater using nanoscale zero-valent iron (nZVI). **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9, ed. 5, out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105928>. Acesso em: 30 jun. 2021.

PATIL, P. N.; BOTE, S. D.; GOGATE, P. R. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1770-1777, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.024>. Acesso em: 12 nov. 2019.

PATIL, V. V.; GOGATE, P. R.; BHAT, A. P. et al. Treatment of laundry wastewater containing residual surfactants using combined approaches-based ozone, catalyst and cavitation. **Separation and purification technology**. v. 239, 15 mai. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116594>. Acesso em: 17 mar. 2021.

PAVAN, F. A. et al. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. **Dyes And Pigments**, v. 76, n. 1, p.64-69, jan. 2006. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.554.3001&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 08 nov. 2019.

PAVITHRA, K.G.; KUMAR, P.S.; JAIKUMAR, V.; RAJAN, P.S. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment. **Journal of industrial and Engineering Chemistrystrategies**, v. 75, p. 1-19, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.011>. Acesso em: 26 nov. 2019.

PAWAR, S. K.; MAHULKAR, A. V.; PANDIT, A. B. et al. Sonochemical effect induced by hydrodynamic cavitation: comparison of Venturi/orifice flow geometries. **AIChE Journal**. v. 63, ed. 10, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.15812>. Acesso em: 14 jul. 2020.

PEDRAZZANI, R.; CERETTI, E.; ZERBINI, I. et al. Biodegradability, toxicity and mutagenicity of detergents: Integrated experimental evaluations. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 84, p. 274-281, 1 out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.07.023>. Acesso em: 28 mai. 2021.

PRAJAPAT, A. L.; COGATE, P. R. Intensified depolymerization of aqueous polyacrylamide solution using combined processes based on hydrodynamic cavitation, ozone, ultraviolet light and hydrogen peroxide. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 31, p. 371-382, jul. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.021>. Acesso em: 23 jul. 2021.

PRATA, J.C.; COSTA, J.P.; DUARTE, A.C.; SANTOS, T.R. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. v. 110, p. 150-159, jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>. Acesso em: 05 jun. 2020.

RADACOVICH, L.B.; OLVER, C.S. Pigments: Iron and Friends. **Veterinary Clinics of North America: Small Animal Practice**, v. 47, ed. 1, p. 17-29. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cvsm.2016.07.002>. Acesso em: 29 nov. 2019.

RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; SAHARAN, V.K. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation

reagentes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 344, p. 1109-1115, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.005>. Acesso em: 29 jun. 2020.

RAUT-JADHAV, S. et al. Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H₂O₂) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 139-147, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.012>. Acesso em: 12 nov. 2019.

RAUT-JADHAV, S.; BADVE, M. P.; PINJARI, D. V.; SAINI, D. R.; SONAWANE, S. H.; PANDIT, A. B. Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H₂O₂ and ozone). **Chemical Engineering Journal**. v. 112, p. 4505-4514. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.019>. Acesso em: 23 ago. 2021.

RECK, I.M.; PAIXÃO, R.M. Environmental impacts of azo dyes and removal treatments: a review. **Revista UNINGÁ Review**. v.28, ed.2, p. 61-66, dec. 2016. Disponível em: <http://revista.uninga.br/index.php/uningareviews/article/view/1865/1464>. Acesso em: 08 jul. 2020.

ROCHA, O.P.; CESILA, C.A.; CHRISTOVAN, E.M. et al. Ecotoxicological risk assessment of the "Acid Black 210" dye. **Toxicology**. v. 376, p. 113-119, fev. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2016.04.002>. Acesso em: 13 jul. 2020.

SAFAVI, A.; MOMENI, S. Highly efficient degradation of azo dyes by palladium/hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocatalys. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201–202, p. 125-131, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.048>. Acesso em: 29 nov.2019.

SAHARAN, V. K.; BADVE, M. P.; PANDIT, A. B. Degradation of reactive red 120 dye using hydrodynamic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 100-107, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.018>. Acesso em 12 nov. 2019.

SANGEETHA, S. et al. Functional pigments from chromium (III) oxide nanoparticles. **Dyes and Pigments**, v. 94, ed. 3, p. 548-552. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.019>. Acesso em: 29 nov. 2019.

SANTOS, E.M.A.; NASCIMENTO, A.T.P.; PAULINO, T.R.S. et al. Anaerobic reactor type UASB conjunction with process Fenton to remove color and chemical oxygen demand textile industry of synthetic wastewater. **Eng. Sanit. Ambient**. vol.22 no.2 Rio de Janeiro mar./abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522016148154>. Acesso em: 04 jun. 2020.

SAXENA, S.; SAHARAN, V. K.; GEORGE, S. Improved synergistic degradation efficiency using hybrid hydrodynamic cavitation for tannery waste effluente treatment. **Journal of Cleaner Production**. v. 198, p. 1406-1421, 10 out. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.135>. Acesso em: 21 jun. 2021.

SELAMBAKKANNU, S. et al. Degradation of surfactants from domestic laundry effluent by electron beam irradiation. **Materialstoday**. v. 46, ed. 5, p. 1807-1812. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.061>. Acesso em 13 jul. 2021.

SHENDE, T.; ANDALURI, G.; SURI, R.P. Kinetic model for sonolytic degradation of non-volatile surfactants: Perfluoroalkyl substances. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 51, p. 359-368, mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.028>. Acesso em: 16 jun. 2021.

SHI, H. et al. Experimental and numerical study of cavitation flows in Venturi tubes: From CFD to an empirical model. **Chemical Engineering Science**. v. 207, p. 672-687. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.004>. Acesso em: 14 nov. 2019.

SIS, H.; BIRINCI, M. Wetting and rheological characteristics of hydrophobic organic pigments in water in the presence of non-ionic surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.455, ed. 5, p. 58-66, ago. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.04.042>. Acesso em: 13 jul. 2020.

SOBRINHO-FIGUEROA, A. Toxic effect of commercial detergents on organisms of different trophic levels. **Environ Sci Pollut Res**. v. 25, p. 13283-13291, 2018. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11356-016-7861-0>. Acesso em: 03 jan. 2021.

TANG, S.; SONG, X.; WANG, Q. et al. Effects of two surfactants on microbial diversity of a PCE-degrading microbial consortium. *Chemosphere*. v. 261, dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127685>. Acesso em: 10 jun. 2021.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; NIKKAR, H.; MENGER, F.M. et al. Degradation of two persistent surfactants by ozonization intensified by UV. **Journal of Surfactants and Detergents**. v. 15, ed. 1, p. 59-66, mai. 2011. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11743-011-1271-6>. Acesso em: 23 mai. 2021.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSINIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**. v. 717, mai. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>. Acesso em: 11 jul. 2020.

TURHAN, K.; DURUKAN, L.; OZTURKCAN, S.A.; TURGUT, Z. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. **Dyes and Pigments**. v. 92, ed. 3, p. 897-901, mar. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.07.012>. Acesso em: 02 jul. 2020.

UM, A.K. et al. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. **Water Research**. v. 103, p. 362-371, out. 2016. Disponível em: [10.1016 / j.watres.2016.07.060](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.060). Acesso em: 18 mai. 2020.

UTRILLA, J. R.; et al. Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O₃ and O₃/H₂O₂. *Water Research*. v. 40, ed. 8, p. 1717-1725, mai. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.015>. Acesso em: 02 jul. 2021.

WONG, J.K.H.; TAN, H.K.; LAU, S.Y. et al. Potential and challenges of enzyme incorporated nanotechnology in dye wastewater treatment: A review. **Journal of**

Environmental Chemical Engineering. v. 7, ed. 4, ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103261>. Acesso em: 29 mai. 2020.

WU, Z.; SHEN, H.; ONDRUSCHKA, B. et al. Removal of blue-green algae using the hybrid method of hydrodynamic cavitation and ozonation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 235-236, p. 152-158, out. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.034>. Acesso em: 30 jun. 2020.

XIA, L. et al. Degradation of dyes using hollow copper microspheres as catalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v. 384, ed. 1–3, p. 358-362. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.04.016>. Acesso em: 29 nov. 2019.

YADAV, S.; SALEEN, H.; IBRAR, I.; NAJI, O. et al. Recent developments in forward osmosis membranes using carbon-based nanomaterials. **Desalination**. v. 482, mai. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114375>. Acesso em: 13 jul. 2020.

YANG, C.; XU, W.; NAN, Y.; WANG, Y. et al. Novel negatively charged nanofiltration membrane based on 4,4'-diaminodiphenylmethane for dye removal. **Separation and Purification Technology**. v. 248, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117089>. Acesso em: 13 jul. 2020.

ZAHEER, Z.; KOSA, S. A.; AKRAM, M. Solubilization of Congo red into non-ionic bolaform sugar based surfactant: A multi spectroscopic approach. **Journal of Saudi Chemical Society**. v. 25, ed. 6, jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101257>. Acesso em: 23 jul. 2021.

ZHAO, J.; CAO, J.; ZHAO, Y. et al. Catalytic ozonation treatment of papermaking wastewater by Ag-doped NiFe₂O₄: **Performance and mechanism**. **Journal of Environmental Sciences**. v. 97, p. 75-84, nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.04.014>. Acesso em: 25 ago. 2021.

ZODI, S.; MERZOUK, B.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J.P. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. **Separation and Purification Technology**. v. 108, p. 215-222, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.052>. Acesso em: 21 mai. 2020.