

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO
AMBIENTAL

PAULO AUGUSTO MAVAIEIE JÚNIOR

REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO EM ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO POR PRÉ-OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
GRANULAR

PORTO ALEGRE

2019

PAULO AUGUSTO MAVAIEIE JÚNIOR

REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO EM ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO POR PRÉ-OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
GRANULAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti

PORTO ALEGRE
2019

CIP - Catalogação na Publicação

Mavaieie Júnior, Paulo Augusto
REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO EM ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO POR PRÉ-OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO
ATIVADO GRANULAR / Paulo Augusto Mavaieie Júnior. --
2019.

108 f.

Orientador: Antônio Domingues Benetti.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas,
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e
Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Tratamento de água para o consumo humano. 2.
Saneamento ambiental. 3. Matéria orgânica dissolvida .
4. Carvão ativado granular . 5. Ozônio . I. Benetti,
Antônio Domingues, orient. II. Título.

PAULO AUGUSTO MAVAIEIE JÚNIOR

REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO EM ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO POR PRÉ-OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
GRANULAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Aprovado em: Porto Alegre, 18 de abril de 2019.

Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti – IPH/UFRGS
Orientador

Prof. Dr. Paulo Eduardo Nogueira Voltan – PROJECTAE Água e Esgoto
Examinador

Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva – IPH/UFRGS
Examinador

Prof. Dr. Gino Roberto Gehling – IPH/UFRGS
Examinador

Em memória a minha Mãe, a quem tudo devo e que não está mais aqui!

Amélia Lucrência Nhamona

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradecer a Deus pelo dom da vida, saúde, fé, conhecimento e por me manter forte sempre nos bons momentos e nos momentos de aflição.

Ao meu orientador de Mestrado Professor Dr. Antônio Domingues Benetti, pelo comprometimento, pelo empenho, pela dedicação e pelos ensinamentos durante todas as fases da pesquisa, sem ele nada disso seria possível.

A Minha família, em especial ao pai, Paulo Mavaieie, segunda mãe Margarida e aos meus irmãos Denilson, Dórion, Milena, Yúrica, Quinho, Suzi e Mapapá pelo carinho, compreensão, apoio e por estarem sempre ao meu lado incentivando-me durante o curso de mestrado.

A minha namorada, Mariana Barcelos, pelo companheirismo, compreensão, afeto e por dividir comigo todos os momentos.

A Bianca, bolsista de iniciação científica que muito ajudou durante as pesquisas e ao corpo técnico do Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologia (LADETEC) do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da UFRGS (Loudi, Mara, Vera, Arthur e Jéssica), que me auxiliaram durante toda a parte experimental do trabalho.

Aos membros da banca, composta pelos professores do IPH Gino Gehling e Salatiel Silva, também ao membro de externo o Dr. Paulo Voltan, por suas recomendações e contribuições dadas para a melhoria do trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas, por disponibilizar o seu espaço para estudo e pesquisa.

A comunidade dos Moçambicanos em Porto Alegre (MOZ-POA), em especial ao Fulgêncio, Malaquias, Inroga, Mércia, Eulanda, Télis, Franco, Cacilda, por me deixarem fazer parte das vossas vidas e por me inserirem em vosso meio.

A família Barcelos, que me acolheu e cuidou de mim durante a minha estadia.

Ao grupo de pesquisa de saneamento em especial ao Nestor, Júnior pelos conselhos e ensinamentos.

Ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Ensino superior e Técnico Profissional de Moçambique por ter me concedido a bolsa de estudos.

Ao Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre (DMAE), por possibilitar o seu acesso e permitir fazer coletas em suas instalações.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS pelo apoio a Pesquisa.

A todos vocês o meu **MUITO OBRIGADO**.

RESUMO

A matéria orgânica dissolvida (MOD) é uma fração da matéria orgânica natural (MON) difícil de remover pelos processos convencionais de tratamento de água potável. Sua presença contribui para a formação de um grupo de compostos chamados de subprodutos da desinfecção (SPD), alguns dos quais conhecidos cancerígenos. Várias tecnologias têm sido empregadas para a remoção da MOD, como a coagulação, adsorção, troca iônica, processos oxidativos avançados e degradação biológica. A adsorção em carvão ativado é uma alternativa que pode ser utilizada devido a sua elevada área superficial por unidade de massa, sua forte afinidade por uma ampla gama de moléculas hidrofóbicas e sua relativa inércia em relação às interações com a água e a maioria dos solutos hidrofílicos presentes nas águas de abastecimento. Essa dissertação teve como objetivo geral avaliar a remoção do carbono orgânico dissolvido (COD) em águas de abastecimento filtradas, sem e com pré-oxidação com ozônio, e adsorção em carvão ativado granular utilizando o método de Ensaio Rápido em Colunas de Escala Reduzida (ERCER). Foi também feita a comparação entre as curvas de ruptura para os ensaios realizados com e sem aplicação prévia de ozônio e a caracterização das frações da MOD usando a técnica de fracionamento rápido. Os resultados mostraram redução inicial da concentração de COD após a passagem das amostras de águas filtradas em areia e ozonizada pela coluna ERCER, seguida de incremento da concentração associado ao aumento do número de volumes de leitos tratados (VLT) até chegar a fase na qual o aumento de VLT não provoca mudanças na concentração de COD no efluente. O mesmo perfil foi observado para a radiação UV₂₅₄. As frações, ácidos muito hidrofóbicos (AMH), ácidos ligeiramente hidrofóbicos (ALH); matérias hidrofílicas carregadas (MHC) e matérias hidrofílicas neutras (MHN) da MOD tiveram alterações na sua composição após passar pela coluna ERCER, tanto na água que não teve aplicação de ozônio quanto que foi pré-ozonizada. O uso de ozônio previamente a adsorção em CAG, usando o método ERCER não teve impacto significativo na remoção da MOD medida como COD.

Palavras-chave: adsorção em carvão ativado; curvas de ruptura COD; ensaios rápidos em coluna de escala reduzida; pré-oxidação com ozônio; carbono orgânico dissolvido.

ABSTRACT

Dissolved organic matter (DOM) is a fraction of the natural organic matter (NOM) that is difficult to remove by the conventional drinking water treatment processes. The presence of DOM contributes to formation of a group of compounds known as disinfection by-products (DBPs), some of which are known carcinogens. Several technologies have been employed for the removal of DOM, such as coagulation, adsorption, ion exchange, advanced oxidation processes (AOPs) and biological degradation. Activated carbon adsorption is an alternative that can be used for DOM removal due to its high surface area per unit mass, its strong affinity for a wide range of hydrophobic molecules and its relative inertia in relation to the interactions with water and most of the hydrophilic solutes present in the water supply sources. The objective of this work was to evaluate the removal of dissolved organic carbon (DOC) in filtered water, with and without ozone pre-oxidation and adsorption on granular activated carbon using the Rapid Small-Scale Column Tests (RSSCT). It was also made a comparison between the breakthrough curves for tests performed with and without previous application of ozone, as well as the characterization of the DOM fractions using the rapid fractionating technic. The results showed an initial reduction of DOC concentration after passage of the filtered and ozonized water to the RSSCT column, followed by a raise in concentration with the increase of the bed volumes (BVs) until the phase in which DOC effluent concentration does not change with the increase of BVs, the same was observed on UV₂₅₄ absorbance. The DOM fractions very hydrophobic acids (VHA), slightly hydrophobic acids (SHA), hydrophilic charged (CHA) and hydrophilic neutral (NEU) changed their composition after passing through the RSSCT column in water without application of ozone as well as in the samples that receive preozonation. The use of ozone prior to adsorption in GAC using the ERCER technic had no significant impact on the removal of DOM the measured as DOC.

Keywords: activated carbon adsorption; COD breakthrough curves; rapid small-scale column tests; ozone preoxidation; dissolved organic carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Classificação de matéria orgânica baseada no método de análise de TOC para carbono orgânico total, particulado e dissolvido	23
Figura 3.2 - Correlação entre COT e UV ₂₅₄ , para ETA Warner e Dean's Mill para o período de 2002-2006.....	26
Figura 3.3 - Representação esquemática dos principais métodos para remoção da MON da água.....	29
Figura 3.4- Representação esquemática da adsorção de um contaminante orgânico em uma partícula de carvão ativado.	31
Figura 3.5 - Curva típica de transpasse para carvão ativado mostrando o movimento da região de transferência de massas com o volume tratado.....	33
Figura 3.6 - Impacto da presença de constituintes que podem ou não serem adsorvidos e/ou biodegradados, na curva de transpasse de um leito de carvão ativado.....	34
Figura 3.7 - Descrição da terminologia para curvas ruptura para MON.	35
Figura 4.1 – Procedimento metodológico para os ensaios de laboratório.	45
Figura 4.2 - Localização da ETA Moinhos de Vento.....	46
Figura 4.3 – Local de coleta da água de teste e reservatório de alimentação.....	47
Figura 4.4 - Representação esquemática e fotografia da coluna de escala reduzida.	49
Figura 4.5 – Aparato de ozonização.	52
Figura 4.6 – Solução de estoque e reagentes I e II.	53
Figura 4.7 – Balões volumétricos para a medição de ozônio dissolvido (esquerda reagente I e direita reagente II)	54
Figura 4.8 – Aparato empregue para o ERCER para as mostras previamente ozonizadas.	55
Figura 4.9 - Diagrama sintetizando o esquema de fracionamento rápido utilizado.	56
Figura 5.1 - Concentrações de COD da água filtrada afluente e no efluente ERCER com TCLV de 0,9 minutos;	60
Figura 5.2 - Concentrações de COD da água filtrada afluente e no efluente ERCER com TCLV de 1,8 minutos;	60
Figura 5.3- Concentrações de COD da água filtrada afluente e no efluente ERCER com TCLV de 2,7 minutos;	61
Figura 5.4 - Concentrações de COD da água filtrada afluente e no efluente ERCER com TCLV de 3,6 minutos.	61
Figura 5.5– Curva de ruptura para TCLV de 1,8 minutos;.....	62
Figura 5.6 – Curva de ruptura para TCLV de 1,8 minutos;.....	62
Figura 5.7 – Curva de ruptura para TCLV de 2,7 minutos;.....	63
Figura 5.8 – Curva de ruptura para TCLV de 3,6 minutos;.....	63
Figura 5.9 - Valores das curvas de ruptura para UV ₂₅₄ nm em função dos volumes de leitos tratados.	65
Figura 5.10 - Concentrações de COD do afluente e efluente da coluna ERCER com TCLV de 0,9 minutos;	71
Figura 5.11 - Concentrações de COD do afluente e efluente da coluna ERCER com TCLV de 1,8 minutos;	71

Figura 5.12 - Concentrações de COD do afluente e efluente da coluna ERCER com TCLV de 2,7 minutos;	71
Figura 5.13 - Concentrações de COD do afluente e efluente da coluna ERCER com TCLV de 3,6 minutos.	72
Figura 5.14 – Curva de ruptura para TCLV de 0,9 minutos;.....	73
Figura 5.15 – Curva de ruptura para o TCLV de 1,8 minutos;.....	73
Figura 5.16 – Curva de ruptura para TCLV de 2,7 minutos;.....	73
Figura 5.17 – Curva de ruptura para TCLV de 3,6 minutos.....	74
Figura 5.18 – Valores das curvas de ruptura para UV ₂₅₄ nm em função dos volumes de leitos tratados.	75
Figura 5.19 - Curvas comparativas de frações removidos de COD sem e com aplicação de ozônio para TCLV 0,9 minutos;	78
Figura 5.20 - Curvas comparativas de frações removidos de COD sem e com aplicação de ozônio para TCLV 1,8 minutos;	78
Figura 5.21 - Curvas comparativas de frações removidos de COD sem e com aplicação de ozônio para TCLV 2,7 minutos;	78
Figura 5.22 - Curvas comparativas de frações removidos de COD sem e com aplicação de ozônio para TCLV 3,6 minutos.	79
Figura 5.23 - Processos para a remoção de COD em filtro de CAG.	83
Figura 5.24 – Frações de MOD das amostras 1; 2 e efluentes do ERCER nos TCLV estudados.	85
Figura 5.25 – Composição das frações da MOD para amostra 1 e efluentes das colunas de 0,9 e 2,7 min TCLV;.....	86
Figura 5.26– Composição das frações da MOD para amostra 2 e efluentes das colunas de 1,8 e 3,6 min TCLV.....	87
Figura 5.27 – Frações de MOD das amostras 3 e 4 e amostras de água ozonizada.	89
Figura 5.28 – Composição das frações da MOD para amostra 3 e afluentes das colunas de 0,9 e 1,8 minutos de TCLV.	90
Figura 5.29 – Composição das frações da MOD para amostra 4 e afluentes das colunas de 2,7 e 3,6 minutos de TCLV.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Efeitos da MON na qualidade e processos de tratamento da água.....	21
Tabela 3.2- Métodos analíticos aplicados à caracterização da MON.....	22
Tabela 3.3- Concentrações típicas de COT em diferentes corpos d'água.	24
Tabela 3.4- Vantagens e desvantagens do uso de ERCER.....	38
Tabela 3.5- Principais objetivos da aplicação de ozônio na ETA	43
Tabela 4.1-Análises realizadas nos pontos de amostragem indicados na figura 4.1	46
Tabela 4.2- Características gerais da ETA Moinhos de Vento.....	47
Tabela 4.3- Vazão e dosagem de produtos químicos nos dias de coleta	48
Tabela 4.4- Características da água filtrada usada nos ensaios em coluna ERCER.	48
Tabela 4.5- Características do CAG	49
Tabela 4.6- Características do CAG e parâmetros de operação da coluna de ERCER	50
Tabela 4.7 - Dosagens de ozônio aplicadas	52
Tabela 4.8 - Parâmetros, métodos analíticos e equipamentos usados no monitoramento	57
Tabela 5.1 - Características da água tratada nas colunas de carvão ativado.	59
Tabela 5.2 - Relação de VLT e VT de diferentes rupturas para COD.....	64
Tabela 5.3 - Número de VLT ($\text{min} \cdot \text{min}^{-1}$) de diferentes rupturas, para UV_{254}	66
Tabela 5.4- Relação de VLT e VT de diferentes rupturas para UV_{254}	66
Tabela 5.5 - Resultados da AEUV ($\text{L} \cdot \text{mg} \cdot \text{m}^{-1}$) em diferentes rupturas.....	67
Tabela 5.6 - Dosagens residuais de ozônio com respectivas remoções de COD e UV	68
Tabela 5.7 - Características da água ozonizada afluyente às colunas ERCER.....	69
Tabela 5.8 - Características dos efluentes das colunas ERCER	70
Tabela 5.9 - Relação de VLT e VT de diferentes rupturas para COD.....	74
Tabela 5.10 - Número de volumes de leitos tratados ($\text{min} \cdot \text{min}^{-1}$) até a dada ruptura.....	76
Tabela 5.11 - Relação de VLT e VT de diferentes rupturas para UV_{254}	76
Tabela 5.12- Resultados da AEUV ($\text{L} \cdot \text{mg} \cdot \text{m}^{-1}$) em diferentes rupturas.....	77
Tabela 5.13- Resultados da TTE e TUC para as análises com e sem adição prévia de ozônio até uma dada ruptura.	81
Tabela 5.14 - Resultados das análises de COD (mgL^{-1}) e UV_{254} (cm^{-1}) das amostras submetidas ao fracionamento rápido	84
Tabela 5.15- Resultados das análises de COD e absorbância em UV_{254} das amostras submetidas ao fracionamento rápido com adição prévia de ozônio.	88

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AEUV	Absorbância Específica de Luz Ultravioleta
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
ALH	Ácidos Levemente Hidrofóbicos
AMH	Ácidos Muito Hidrofóbicos
APM	Alto Peso Molecular
BPM	Baixo Peso Molecular
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
CG	Cromatografia Gasosa
CI	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CODA	Carbono Orgânico Dissolvido Assimilável
CODB	Carbono Orgânico Dissolvido Biodegradável
CONP	Carbono orgânico não purgável
COP	Carbono Orgânico Particulado
COT	Carbono Orgânico Total
CPA(PAC)	Cloreto de Polialumínio
CT	Carbono Total
DMAE	Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre
ERCER(RSSCT) Column Tests)	Ensaio Rápidos em Coluna de Escala Reduzida (Rapid Small-Scale)
HAAFP Formation Potential)	Potencial de Formação de Ácidos Haloacéticos (Haloacetic Acid)
HAAs	Ácidos Haloacéticos (Haloacetic Acids)
HPSEC (High-Performance Size Exclusion Chromatography)	Cromatografia Líquida de Alta Performance por Exclusão de Tamanho
LADETEC	Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologia
LC-MS Chromatography–Mass Spectrometry)	Cromatografia Líquida-Espectrometria de Massa (Liquid)
MHC	Matérias Hidrofílicas Carregadas
MHN	Matérias Hidrofílicas Neutras
MIEX® Resin Technique)	Técnica de Resina de Troca Iônica Magnética (Magnetic Ion Exchange)
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MON	Matéria Orgânica Natural
NPOC	Carbono Orgânico não Passível de Ignição
PM	Peso Molecular
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SH	Substâncias Húmicas
SPD	Subprodutos de Desinfecção
PFTHM Potential)	Potencial de Formação de Trihalometanos (Trihalomethane Formation)
PRB	Potencial de Recrescimento Bacteriano
RMN	Espectroscopia de Fluorescência de Ressonância Magnética
RTM	Região de Transferência de Massa
TCLV (EBCT)	Tempo de Contato de Leito Vazio (<i>Empty Bed Contact Time</i>)

THMs	Trihalometanos
TTE	Taxa de Transferência Específica
TUC	Taxa de Uso de Carvão
UV	Ultravioleta
UV ₂₅₄	Absorção de Luz Ultravioleta a 254 nm
VL	Volumes de Leito
VLT	Volume de Leitos tratados
VT	Volume Tratado

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	16
2.OBJETIVOS.....	19
2.1.Objetivo geral:.....	19
2.2.Objetivos específicos.....	19
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.1.Matéria orgânica natural.....	20
3.1.1.Medidas para caracterização e quantificação da matéria orgânica.....	22
3.1.1.1.Carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD).....	23
3.1.1.2.Absorção de luz ultravioleta (UV).....	24
3.1.1.3.Absorção específica de luz UV (AEUV).....	26
3.1.2.Fracionamento rápido.....	27
3.1.3.Remoção da matéria orgânica.....	28
3.2.Adsorção em carvão ativado.....	30
3.2.1.Adsorção em leito fixo.....	32
3.2.1.1.Região de transferência de massa.....	32
3.2.1.2.Curva de ruptura (transpasse).....	34
3.2.1.3.Tempo de contato de leito vazio.....	36
3.2.1.4.Taxa de transferência específica (TTE).....	36
3.2.1.5.Taxa de uso do carvão.....	37
3.2.2.Ensaio Rápido em Colunas de Escala Reduzida (ERCER).....	37
3.2.2.1.Seleção dos parâmetros operacionais para o ERCER.....	38
3.3.Ozônio.....	42
3.3.1.Aplicação do ozônio no tratamento de água.....	42
3.3.2.Reação de ozônio com matéria orgânica.....	44
4.MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1.Local de realização dos experimentos.....	45
4.2.Água de abastecimento utilizada.....	46
4.3.Carvão ativado usado.....	48
4.4.Procedimento experimental.....	49
4.4.1.Montagem e operação da coluna de teste ERCER.....	49
4.4.2.Preparação do CAG e da coluna ERCER.....	50
4.4.3.Ozonização da água.....	51

4.4.3.1.Preparação da solução de estoque de trissulfonato de potássio índigo.....	53
4.4.3.2.Medição do ozônio residual.....	53
4.4.3.3.Procedimento para ozonização das amostras para os ERCER	54
4.5.Fracionamento rápido	55
4.6.Monitoramento e análise de resultados	57
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1.2. Resultados dos ensaios de adsorção de COD em ensaios rápidos de colunas em escala reduzida sem adição prévia de ozônio	59
5.1.3. Curvas de ruptura para ensaios sem ozônio	62
5.1.4. Curva de ruptura para absorvância em UV ₂₅₄ nm	65
5.1.5. AEUV em ensaios sem adição prévia de ozônio	67
5.2. Ensaios de adsorção com ozônio	68
5.2.1. Determinação da dosagem de ozônio	68
5.2.2. Resultados dos ensaios de adsorção em escala reduzida com adição prévia de ozônio ..	70
5.2.3. Curvas de ruptura para os ensaios com ozônio	72
5.2.4. Curvas de ruptura para absorvância em UV ₂₅₄ nm.....	75
5.3. Comparação entre as curvas de ruptura de COD sem e com a aplicação de ozônio	77
5.3.1. Taxa de Transferência Específica e Taxa de Uso do Carvão	80
5.4. Frações da matéria orgânica	84
5.4.1. Frações da matéria orgânica para ensaios sem adição de ozônio	84
5.4.1. Frações da matéria orgânica para ensaios com adição de ozônio.....	88
6.CONCLUSÕES	91
7.RECOMENDAÇÕES.....	93
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
APÊNDICES	99

1. INTRODUÇÃO

Mananciais que servem como fonte de abastecimento de água para consumo humano têm sido contaminadas por compostos de natureza orgânica e inorgânica. O tratamento convencional da água não consegue remover alguns destes compostos, principalmente os que se encontram na forma dissolvida e em baixas concentrações.

A matéria orgânica dissolvida (MOD) compreende um grupo de contaminantes que pode ter origem natural ou sintética (SILLANPÄÄ, 2015). A MOD é definida como a porção da matéria orgânica natural (MON) que passa pelo filtro de 0,45µm (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Os compostos da MOD constituem a fração da MON mais difícil de remover pelos processos convencionais de tratamento de água potável. Os ácidos húmicos e fúlvicos contribuem para a MOD, sendo conhecidos como precursores da formação dos subprodutos da desinfecção (SPD) (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2017).

A remoção da MOD tem sido considerada uma estratégia eficiente para minimizar a formação dos SPD em estações de tratamento de água (EPA, 1999; BRIDGEMAN *et al.*, 2014). A remoção da MOD biodegradável nas estações de tratamento reduz a instabilidade biológica da água tratada, responsável pela formação de biofilmes em redes de abastecimento (HAMMES *et al.*, 2010; WESTPHALEN; CORÇÃO; BENETTI, 2016). Em trabalhos de rotina, a quantificação de MON na água tem sido estimada principalmente por parâmetros substitutos, como carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), absorção de luz ultravioleta ao comprimento de onda de 254 nm (UV₂₅₄) e absorbância específica de luz ultravioleta (AEUV) (MATILAINEN *et al.*, 2011).

Tecnologias como a coagulação, adsorção, troca iônica, processos oxidativos avançados e degradação biológica tem sido utilizados para a remoção da MON na água (LEVCHUK; RUEDA MÁRQUEZ; SILLANPÄÄ, 2018). A adsorção em carvão ativado é uma tecnologia eficiente para remoção da MOD na água, devido a sua elevada área superficial por unidade de massa, sua forte afinidade por uma ampla gama de moléculas hidrofóbicas e sua relativa inércia em relação às interações com a água e a maioria dos solutos hidrofílicos (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

A utilização de carvão ativado em escala real requer ensaios prévios em laboratório e em escala piloto. O método de Ensaios Rápidos em Colunas de Escala Reduzida (ERCER),

traduzido do inglês *Rapid Small-Scale Column Test* (RSSCT), foi desenvolvido para possibilitar a predição da adsorção de contaminantes dissolvidos em carvão ativado granular (CAG), em colunas piloto e em grande escala. Esse método é vantajoso devido aos reduzidos tempos de ensaios e custos quando comparados aos testes em escala piloto, além de oferecer dados operacionais mais relevantes do que o teste de isotermas (ASTM, 2014; CHOWDHURY *et al.*, 2013; PODDAR; NAIR; MAHINDRAKAR, 2013).

O ERCER usa o tempo de contato de leito vazio (TCLV) e a taxa de aplicação hidráulica para descrever o processo de adsorção. A razão entre os diâmetros médios das partículas de carvão das colunas de escala real e ERCER é usada para escalar os resultados de ERCER para prever o desempenho de uma coluna de CAG em escala real (EPA, 1996; ASTM, 2014). A maneira mais comum de quantificar a adsorção de contaminantes em CAG é através da taxa de transferência específica (TTE - m³ tratado por kg de CAG usado) e da taxa de uso de CAG (TUC - kg de CAG usado por m³ tratado) até uma dada ruptura (EDZWALD, 2011; CRITTENDEN *et al.*, 2012; VOLTAN, 2014).

O ozônio pode ser aplicado ao tratamento de água como oxidante e/ou desinfetante. O seu elevado potencial de oxidação permite a remoção de compostos que causam gosto e odor, a transformação das formas solúveis de ferro e manganês em precipitados e a conversão de compostos orgânicos refratários em matérias menores (BENJAMIN; LAWLER, 2013). A associação entre o ozônio e carvão ativado granular para o tratamento de água constitui um processo conhecido como carvão ativado biológico ou bioadsorção.

A bioadsorção é frequentemente usada após a ozonização, uma vez que o ozônio pode decompor substâncias de alto peso molecular (APM) recalcitrantes em compostos menores e mais biodegradáveis. (CRITTENDEN *et al.*, 2012). O CAG após o processo de ozonização, pode ser utilizado no tratamento de água com vários objetivos: (1) destruição do ozônio residual na água alimentada ao filtro CAG, (2) remoção de compostos químicos ou subprodutos da ozonização por adsorção e (3) degradação das substâncias por atividade biológica na superfície do CAG (AEPPLI; DYER-SMITH, 1996).

Nesta pesquisa foi avaliada a remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) em carvão ativado granular (CAG) utilizando o método de ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (ERCER). Os ensaios foram realizados em águas filtradas de ETA que foram submetidas ou não a ozonização antes das colunas ERCER. Foram determinadas as curvas de ruptura através de análises de absorção de luz ultravioleta (UV₂₅₄) e COD. Além disto, foi estudado como a aplicação de ozônio na água antes da adsorção alterou as frações ácidos muito hidrofóbicos

(AMH), ácidos levemente hidrofóbicos (ALH), matéria hidrofílica carregada (MHC) e matéria hidrofílica neutra (NEU) da matéria orgânica dissolvida em relação a um controle que não recebeu ozônio.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral:

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a remoção do carbono orgânico dissolvido em águas de abastecimento filtradas, sem e com pré-ozonização, em carvão ativado granular, utilizando o método de Ensaio Rápido em Colunas de Escala Reduzida (ERCER);

2.2. Objetivos específicos:

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Determinar as curvas de ruptura (transpasse) para o COD nos ensaios em coluna com e sem ozônio utilizando o método ERCER;
- Comparar as curvas de ruptura (transpasse) para os ensaios realizados com ozônio e sem ozônio na remoção de COD;
- Caracterizar as frações da MOD, pelo método do fracionamento rápido, em efluentes das colunas ERCER de águas filtradas em areia com ou sem pré-ozonização.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Matéria orgânica natural

A matéria orgânica natural (MON) é descrita como uma mistura heterogênea complexa de vários compostos orgânicos, estando presentes em todas as fontes de água (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SILLANPÄÄ, 2015; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2017). A MON presente na água consiste em componentes hidrofóbicos e hidrofílicos. A parte hidrofóbica é rica em carbono aromático, com estruturas fenólicas e duplas ligações conjugadas, enquanto a MON hidrofílica contém uma maior proporção de carbono alifático e compostos nitrogenados, como carboidratos, proteínas, açúcares e aminoácidos (MATILAINEN *et al.*, 2011; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2017).

Os ácidos hidrofóbicos são constituídos principalmente por substâncias húmicas (SH), formando a maior fração da MON aquática e representando mais da metade do carbono orgânico dissolvido (COD) (MATILAINEN *et al.*, 2011).

Historicamente, o significado da MON na água potável estava relacionado ao seu impacto na qualidade estética, mas, recentemente a preocupação com a MON tem se concentrado em sua capacidade de reagir com o cloro e formação de subprodutos da desinfecção (SPD), alguns dos quais cancerígenos (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A presença da MON está associada a problemas para a qualidade da água potável e seus processos de tratamento (CRITTENDEN *et al.*, 2012; GORA; CHAULK; SHEPPARD, 2011; MATILAINEN *et al.*, 2011). Esses problemas incluem: mudanças na qualidade da água (cor, sabor e odor), aumento das doses necessárias para a coagulação e desinfecção, aumento da produção de lodo, potencialização da formação de SPD quando usados desinfetantes a base de cloro, promoção do crescimento biológico nas redes de distribuição e aumento dos níveis de metais pesados complexados e poluentes orgânicos adsorvidos (MATILAINEN *et al.*, 2011).

O efeito da MON nos parâmetros de qualidade da água e processos de tratamento encontram-se descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Efeitos da MON na qualidade e processos de tratamento da água

Parâmetro	Efeitos da MON
Parâmetros de qualidade da água	
Cor	A MON pode transmitir um tom amarelado desagradável à água, em altas concentrações.
Subprodutos da desinfecção (SPD)	A MON reage com desinfetantes, formando SPD, muitos dos quais demonstraram ser cancerígenos ou ter outros efeitos adversos para a saúde.
Metais/compostos orgânicos sintéticos	A MON pode se complexar com metais e compostos orgânicos hidrofóbicos (como pesticidas), tornando-os mais solúveis. Uma vez solúveis, eles podem ser transportados no ambiente aquático, dificultando sua remoção durante o tratamento.
Processos de tratamento de água	
Desinfecção	A MON reage e consome desinfetantes, aumentando a dose necessária para atingir uma desinfecção efetiva.
Coagulação	A MON reage e consome coagulantes, de modo que a dose necessária para obter uma remoção eficaz da turbidez seja maior do que seria na ausência de MON.
Adsorção	A MON é adsorvida em carvão ativado, competindo pelos sítios e a capacidade de adsorção.
Membranas	A MON é adsorvida em membranas, obstruindo os seus poros e entupindo superfícies, conduzindo a um declínio rápido no fluxo através da membrana.
Distribuição	A MON pode ter uma parcela biodegradável conduzindo à corrosão e ao desenvolvimento de biofilmes em sistemas de distribuição (especialmente quando oxidantes são utilizados durante o tratamento).

Fonte: adaptado de CRITTENDEN *et al.*, 2012.

A seleção, projeto e operação de processos de tratamento de água têm sido influenciados significativamente pelas mudanças na quantidade e qualidade da MON. Tem sido observada uma variabilidade sazonal nas concentrações de MON, mas há uma tendência de aumento nas suas concentrações ao longo do tempo. Este fato tem representado desafios na operação de estações de tratamento de água (SILLANPÄÄ, 2015).

Com base na sua solubilidade em meio ácido e alcalino, as substâncias húmicas aquáticas são divididas em dois componentes principais: ácidos húmicos (AH), que são solúveis em soluções alcalinas diluídas, mas precipitam após acidificação, e ácidos fúlvicos (AF) que permanecem em solução a pH baixo. As características estruturais de AH e AF são semelhantes, mas as duas frações diferem consideravelmente em peso molecular e composição de grupo funcional (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

3.1.1. Medidas para caracterização e quantificação da matéria orgânica

Uma série de medidas foram desenvolvidas ou adaptadas para a caracterização e quantificação da matriz do material orgânico aquático sintético e natural. Crittenden *et al.* (2012), descrevem dois tipos de medidas que são de uso comum para efeito:

- (1) Medidas não específicas – usadas para quantificar a matéria orgânica composta por um agregado de constituintes com características semelhantes e,
- (2) Medidas específicas - usadas para quantificar constituintes orgânicos individuais entre os compostos orgânicos totais presentes.

As medidas agregadas destinam-se a quantificar parte ou a totalidade do conteúdo orgânico da água. Esses métodos incluem absorção de luz ultravioleta (UV), absorção específica de luz ultravioleta (AEUV), COT, COD e potencial de formação de trihalometanos (PFTHM) (CRITTENDEN *et al.*, 2012; MATILAINEN *et al.*, 2011).

De acordo com Sillanpää (2015), a caracterização da MON pode ser feita por adsorção de resina, cromatografia de exclusão de tamanho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de fluorescência. Já a quantificação da MON é feita através de parâmetros que incluem a absorção de luz ultravioleta e visível, COT e absorção específica de UV (AEUV).

A tabela 3.2, mostra os métodos analíticos mais aplicados para a quantificação da MON na água.

Tabela 3.2- Métodos analíticos aplicados à caracterização da MON

Parâmetros	Métodos analíticos
Cor	Espectrofotometria visível Comparadores visuais
Aromaticidade (Absorbância UV)	Espectrofotometria UV
Carbono orgânico total	
Carbono orgânico dissolvido (COD)	Analizador de carbono total
Carbono orgânico biodegradável (CODB)	
Carbono orgânico assimilável (COA)	Potencial de recrescimento bacteriano (PRB)
Recrescimento bacteriano	
Distribuição por peso molecular	Técnica de exclusão por tamanho em cromatografia de alta performance (HPSEC)
Hidrofobicidade e hidrofiliidade	Fracionamento rápido
Potencial de formação de trihalometanos (PFTHM)	Cromatografia gasosa (CG)

Fonte : Adaptado de WILKINSON; CHOW, 2005.

3.1.1.1. Carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD)

A análise de COT é utilizada para quantificar o carbono orgânico total presente em uma amostra, convertendo os compostos orgânicos dissolvidos em uma única forma química e excluindo os compostos de carbono inorgânicos (CRITTENDEN *et al.*, 2012). COT e COD são os parâmetros mais convenientes para analisar a remoção do MON dos processos de tratamento (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2017; SILLANPÄÄ *et al.*, 2018).

O COT é uma medida útil porque fornece uma avaliação da contaminação orgânica e pode ser correlacionada com a quantidade de SPD que são produzidos durante a cloração. O COD é a fração do COT que passa através de um filtro de 0,45 µm; o material retido no filtro é o COT particulado. A figura 3.1 mostra a classificação da MON baseada no método de análise do COT para carbono orgânico total, particulado e dissolvido.

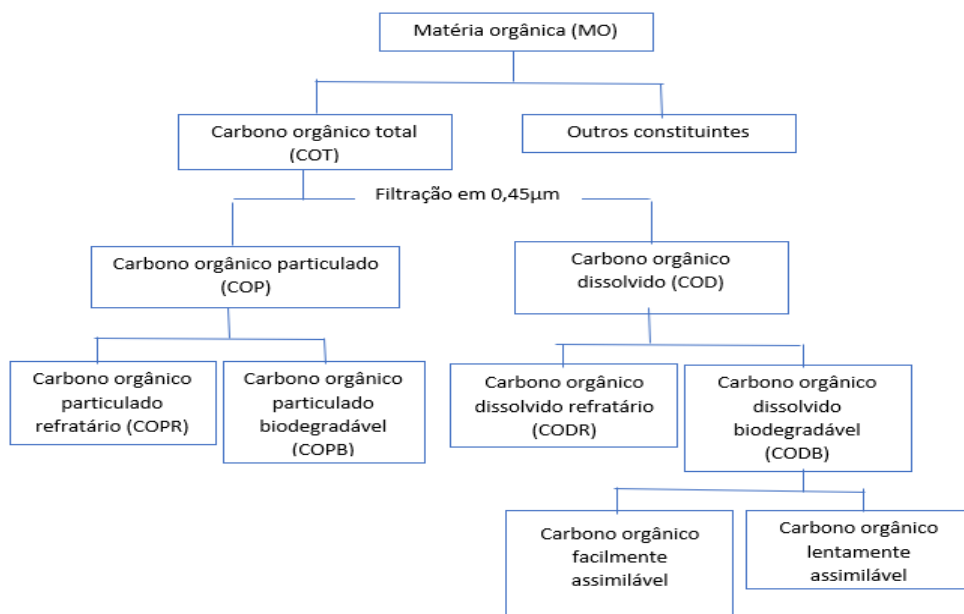


Figura 3.1- Classificação de matéria orgânica baseada no método de análise de TOC para carbono orgânico total, particulado e dissolvido.

Fonte: adaptado de CRITTENDEN *et al.*, 2012.

A concentração de COT pode variar para diferentes fontes de água. A tabela 3.3 ilustra as diferentes concentrações de COT que se podem encontrar em diferentes fontes de água (EDZWALD, 2011).

Tabela 3.3- Concentrações típicas de COT em diferentes corpos d'água.

Corpo d'água	Valores típicos (média) (mg/L)
Água subterrânea	1,5-10 (7,5)
Rios e córregos	1,5-20
Lagos oligotróficos	1,0 - 3,0 (2,2)
Lagos mesotróficos	2,0 - 4,0 (3,0)
Lagos eutróficos	3,0 - 30 (12,0)
Água do mar	0,72-0,92 (COD)
	1,5 - 5,0 (COT)

Fonte: Adaptado de EDZWALD, 2011.

Alguns estudos realizados constataram uma forte relação entre o COT, COD e a formação de SPD, contudo, outros constataram relações menos significantes. Essas diferenças são explicadas pela dificuldade que os métodos analíticos utilizados para quantificar COT e COD tem ao diferenciar as espécies da MON (GORA; CHAULK; SHEPPARD, 2011). Em algumas fontes de água, quase toda MON presente pode reagir com o cloro e formar SPD, nesse caso o COT e o COD são bons indicadores de precursores de SPD. Mas para águas de abastecimento com menores quantidades de MON reativas, COT e COD não são bons indicadores (GORA; CHAULK; SHEPPARD, 2011).

Estudos realizados pela EPA (1999) e Edzwald (2011), recomendam o estabelecimento de um limite de 2,0 mg L⁻¹ de COT para implementação de técnicas de tratamento para a remoção da MON.

Na maioria das amostras de água, a fração de carbono inorgânico (CI) é muitas vezes maior que a fração COT. Eliminar ou compensar as interferências do CI requer determinações de CT e CI para medir COT. A interferência do CI pode ser eliminada acidificando as amostras para pH = 2 ou menos, para converter as espécies de CI em CO₂. A purga subsequente da amostra com uma degaseificação a gás ou a vácuo purificado remove o CO₂ por volatilização. A purga de amostra também remove o carbono orgânico purgável, de modo que a medição de carbono orgânico feita após a eliminação das interferências de CI é, na verdade, uma determinação de carbono orgânico não-passível de ignição - CONP (APHA *et al.*, 2005).

3.1.1.2. Absorção de luz ultravioleta (UV)

A radiação UV é a faixa da radiação eletromagnética com comprimentos de onda entre 100 e 400 nm (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Substâncias orgânicas específicas possuem absorvância em comprimento de ondas específicos de absorção de UV definidas que refletem

seu padrão de instauração particular e/ou componentes aromáticos. A concentração da substância em uma solução pode ser determinada medindo a absorvância em um certo comprimento de onda aplicando a Lei de Beer-Lambert (MATILAINEN *et al.*, 2011).

A absorção de UV tem sido historicamente mensurada a 253,7 nm (comumente arredondada a 254 nm), mas é arbitrária a escolha do seu comprimento de onda (APHA *et al.*, 2005). Algumas vezes, a mensuração da absorção de UV a um comprimento de onda de 285 nm também tem sido utilizada (CRITTENDEN *et al.*, 2012). A faixa de comprimento de onda entre 245 e 285 nm é considerada o intervalo germicida, ótimo para a inativação de microrganismos durante a desinfecção (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

Tal como o COT e o COD, a absorção de UV₂₅₄ é um substituto para a quantia de MON (CRITTENDEN *et al.*, 2012). A mensuração de UV₂₅₄ é rápida, simples (não necessita de amostragem ou de instrumentação on-line) e barata, constituindo-se em um ótimo parâmetro substituto (EDZWALD, 2011).

A radiação UV a 254 nm é absorvida por várias moléculas orgânicas e inorgânicas, mais especificamente com compostos orgânicos que possuem uma estrutura aromática ou com compostos orgânicos que possuem ligações duplas C=C conjugadas. Devido às ligações C=C serem regiões que doam elétrons, desinfetantes e oxidantes atacam e quimicamente reagem com esses constituintes, tornando a UV₂₅₄ um bom substituto para medição de MOD e um parâmetro avaliador da formação de SPD e da demanda de oxidantes (EDZWALD, 2011).

As estruturas moleculares específicas (cromóforos) nas moléculas MON absorvem a luz UV, de modo que a relação entre a absorvância UV₂₅₄ e a concentração MON pode variar entre os corpos d'água ou sazonalmente devido às diferenças na composição da MON. Além disso, a absorvância de UV₂₅₄ pode não ser representativa da remoção da MON em um processo de tratamento se o processo remover moléculas com cromóforos de maneira diferente das moléculas sem cromóforos (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Esse método, contudo, possui algumas desvantagens, tais como (EDZWALD, 2011; MATILAINEN *et al.*, 2011):

- não consegue detectar todos os compostos da MON;
- adsorção específica de comprimento de onda;
- subestimação de compostos de baixo peso molecular (BPM) e,
- a análise é sensível as características químicas, p.ex. pH e força iônica.

Um estudo realizado por Edzwald e Kaminski (2009), na figura 3.2, mostra a utilidade da medida do parâmetro UV_{254} , fazendo uma correlação com as medidas de COT de amostras de água brutas e tratadas por coagulação de uma estação de tratamento de água.

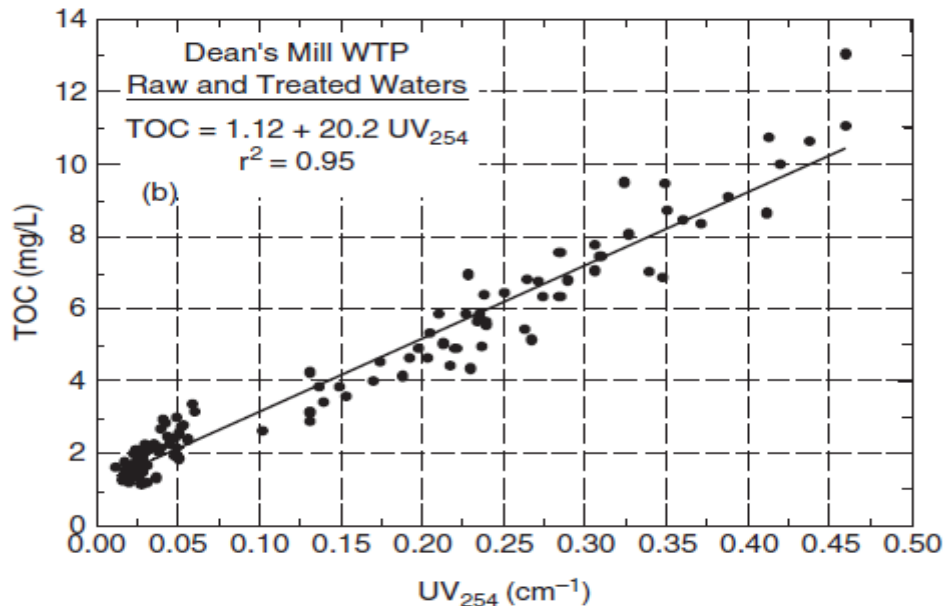


Figura 3.2 - Correlação entre COT e UV_{254} , para ETA Warner e Dean's Mill para o período de 2002-2006
Fonte: adaptado de EDZWALD, 2011.

3.1.1.3. Absorção específica de luz UV (AEUV)

A AEUV é definida como a absorbância UV de uma amostra medida a 254 nm dividida pela concentração de COD da amostra (equação 3.1). Esse método foi desenvolvido por Edzwald et al. (1990), para avaliar como as concentrações de COT e dos precursores de SPD podem ser correlacionados com medidas de absorção UV (EDZWALD; KAMINSKI, 2009).

Esta relação descreve a natureza da MON na água em termos de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade. AEUV maior que 4 indica principalmente material hidrofóbico e especialmente aromático, enquanto um AEUV menor que 3 aponta principalmente para material hidrofílico (MATILAINEN *et al.*, 2011). Segundo Crittenden *et al.*, (2012), a AEUV está correlacionada com a fração hidrofóbica da MON e tem sido utilizada como guia para estudos de tratabilidade.

$$AEUV = \frac{UV_{254} \cdot 100}{COD} \quad (3.1)$$

Onde:

AEUV = absorbância específica de luz UV (em $L (mg \cdot m)^{-1}$);

UV_{254} = absorção de luz UV a 254 nm (em cm^{-1});

COD = concentração de carbono orgânico dissolvido (em mg/L).

Sistemas de abastecimento de água com elevada AEUV (maiores que 4) indicam que a MON presente é composta principalmente por substâncias húmicas. Dessa forma, desinfetantes e oxidantes irão atacar e reagir com essas substâncias. Assim, nos sistemas de abastecimento onde a água apresenta elevada AEUV, haverá maior demanda de oxidante, maior demanda de cloro e provavelmente maior formação de SPD (EDZWALD, 2011). A coagulação e a adsorção são processos de tratamento que removem preferencialmente a MON de origem húmica, como consequência, o AEUV de águas tratadas será menor que da água bruta. Valores de AEUV menores ou iguais a 2 indicam boa remoção da MON (EDZWALD, 2011).

Os padrões para águas de abastecimento definidas no anexo 20 da portaria de consolidação nº 5 do ministério da saúde (BRASIL, 2017), não estabelecem níveis específicos de COT, COD, UV₂₅₄ ou AEUV para água de abastecimento. No entanto, a portaria sugere que a cor seja menor ou igual a 15 uH. A cor verdadeira pode ter contribuição importante de ácidos húmicos e fúlvicos, podendo estar correlacionadas com estes compostos.

3.1.2. Fracionamento rápido

A técnica de fracionamento rápido emprega resinas de troca iônica para separar a matéria orgânica em diferentes frações. É uma ferramenta analítica com potencial para auxiliar a operação de estações de tratamento de água e a otimizar os processos para a remoção de MON (CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004; MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015)

A técnica consiste na separação do COD em quatro frações com base no caráter e no peso molecular (PM). As frações são definidas como ácidos muito hidrofóbicos (AMH), ácidos ligeiramente hidrofóbicos (ALH), matérias hidrofílicas carregadas (MHC) e matérias hidrofílicas neutras (MHN). Os ácidos hidrofóbicos são constituídos por ácidos húmicos, fúlvicos e humina. Conforme já referido, apresentam ligações duplas e carbono aromático. A matéria hidrofílica é constituída, principalmente, por compostos alifáticos, como carboidratos e proteínas (THURMAN, 1985). A MHC está relacionada principalmente a proteínas, aminoácidos e polissacarídeos aniônicos. Já a fração de MHN contém substâncias como carboidratos, álcoois, aldeídos e cetonas que não se adsorvem em nenhuma das resinas aplicadas (CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004; SILLANPÄÄ, 2015).

As frações hidrofóbicas (AMH e ALH) são normalmente relacionadas com elevada reatividade (alto potencial de formação de SPD) e com boa tratabilidade por coagulação. Já as frações hidrofílicas (MHC e MHN) apresentam BPM. Elas são, regularmente, indicativas de

materiais derivados biologicamente e podem estar vinculadas com potenciais de entupimento de membranas e com potenciais de formação de biofilmes (EIKEBROKK, 2009).

O processo de fracionamento rápido é baseado na adsorção em diferentes resinas adsorventes: DAX-8, XAD-4 e IRA-958 (CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004). As frações AMH, ALH, MHC e MHN são definidas em relação as resinas como:

- i. AMH: A fração de MON (COD) que é adsorvida por DAX-8;
- ii. ALH: A fração de MON (COD) que é adsorvida por XAD-4;
- iii. MHC: A fração de MON (COD) que é retida pela resina IRA-958;
- iv. MHN: A fração de MON (COD) que passa por todas as resinas (CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004; MATILAINEN *et al.*, 2011).

Embora os métodos de fracionamento com base em diferentes tipos de resinas sejam utilizados, há variáveis que podem afetar os resultados. Por exemplo, alterações químicas ou físicas da MON devido a níveis extremos de pH, adsorção irreversível de compostos da MON à resina, contaminação por lixiviação da resina e efeitos de exclusão de tamanho. Diferentes condições operacionais durante os procedimentos de fracionamento também podem influenciar os resultados (MATILAINEN *et al.*, 2011).

Chow; Fabris; Drikas (2004), empregaram o procedimento de fracionamento rápido para caracterizar as frações da MON quando amostras de água bruta foram submetidas a tratamento variando a dose de sulfato de alumínio de 30 a 180 mg L⁻¹. Verificaram que as frações AMH e ALH foram preferencialmente removidas, o mesmo acontecendo para a fração MHC nas situações de sobredosagem. A fração MHN permaneceu na água em todas as dosagens.

Hillebrand (2018), aplicou o procedimento para caracterizar a MOD nos processos de coagulação, sedimentação, filtração em areia e adsorção em CAG. Os resultados obtidos mostraram que as concentrações de MOD reduziram durante os processos de tratamento empregados, assim como as frações de AMH, ALH, MHC e MHN.

3.1.3. Remoção da matéria orgânica

A remoção da MON em águas de abastecimento é considerada umas das formas para a redução do potencial de formação de SPD e da instabilidade biológica em redes de abastecimento (MATILAINEN *et al.*, 2011; BLACK; BÉRUBÉ, 2014; WESTPHALEN; CORÇÃO; BENETTI, 2016). Face a alta variabilidade espaciotemporal e aumento da

concentração em ambientes aquáticos, a remoção da MON tem se tornado um desafio e exige a aplicação de tecnologias de tratamento de água confiáveis e eficientes (MATILAINEN *et al.*, 2011).

Várias tecnologias têm sido utilizadas para a remoção da MON em águas de abastecimento. A coagulação química e floculação seguida de sedimentação/flotação é o processo comumente utilizado (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015). Outras opções de tratamento para remoção de MON incluem coagulação melhorada, resinas de troca iônica magnética (MIEX[®]), adsorção em carvão ativado, filtração em membranas e processos oxidativos avançados (POA) (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SILLANPÄÄ, 2015).

A figura 3.3, mostra um resumo dos métodos que podem ser utilizados para a remoção da MON em sistemas de tratamento de água.

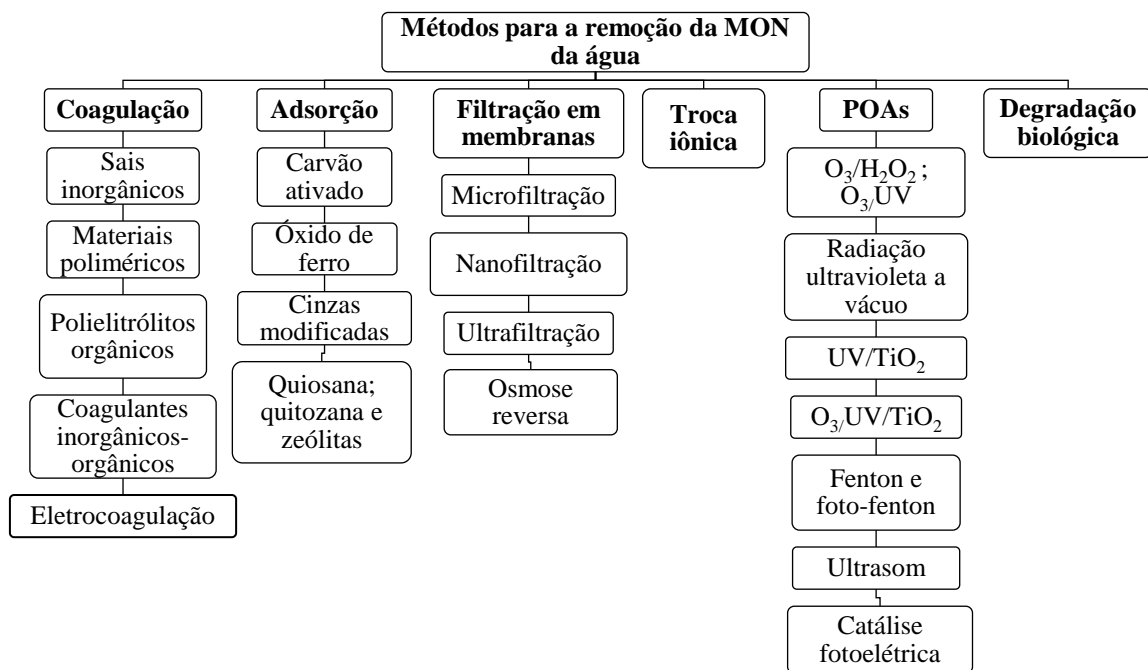


Figura 3.3 - Representação esquemática dos principais métodos para remoção da MON da água.

Fonte: Adaptado de LEVCHUK; RUEDA MÁRQUEZ; SILLANPÄÄ, 2018.

A maior parte da MON pode ser removida pelo método de coagulação, embora as frações hidrofílicas de baixo peso molecular (BPM) da MON sejam removidas de forma menos eficiente do que os compostos hidrofóbicos de alto peso molecular (APM). Essa preferência pode ser devida a um caráter mais aromático e, portanto, a uma natureza mais hidrofóbica dos últimos (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2014; SILLANPÄÄ *et al.*, 2018). Além disso, a fração hidrofóbica tem, em geral, uma carga coloidal específica mais elevada, sendo mais propensa a ser removida.

3.2. Adsorção em carvão ativado

A adsorção é um processo de transferência de fase em que os átomos, íons ou moléculas no estado gasoso, líquido ou sólido se acumulam na fase sólida. A molécula que se acumula na superfície é definida como o adsorvato enquanto o sólido que fornece a superfície é o adsorvente (METCALF; EDDY, 2016).

A adsorção desempenha um papel crítico no transporte e destino dos contaminantes tanto nos sistemas aquáticos artificiais quanto naturais. Nos sistemas de tratamento, a adsorção geralmente fornece meios mais econômicos para reduzir as concentrações de contaminantes tóxicos dissolvidos à baixas concentrações (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

A utilidade do carvão ativado como adsorvente deriva da sua ampla área superficial por unidade de massa (permitindo acumular grandes quantidades de adsorvato em pequenas quantidades de adsorvente), sua forte afinidade por uma ampla gama de moléculas hidrofóbicas (por exemplo, solventes, pesticidas, substâncias húmicas e compostos odoríferos gerados por algas) e sua relativa inércia em relação às interações com a água e a maioria dos solutos hidrofílicos (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

A caracterização da adsorção de uma mistura de vários componentes é devido a competição nos sítios de adsorção no carvão (HENKE; SPEITEL, 1998; BENJAMIN; LAWLER, 2013; METCALF; EDDY, 2016). As mudanças na concentração afluyente de um composto alvo podem afetar a adsorção não só do composto, mas de todos outros compostos presentes.

Vários estudos de tratabilidade podem ser utilizados para caracterizar a capacidade de adsorção e predição do desempenho do CAG durante o tratamento. Estes incluem uma variedade de abordagens de modelos experimentais e de simulação matemática, tais como análise de isotermas de adsorção de simples ou multicomponentes, experimentos cinéticos de adsorção em batelada, ensaios rápidos em colunas de escala reduzida (ERCER) e modelos de simulação cinética e de componentes múltiplos (HENKE; SPEITEL, 1998).

O carvão ativado para o tratamento de água pode ser usado na forma de pó (CAP) ou granular (CAG), sendo a escolha dependente das necessidades de tratamento requeridas. O CAG é usado em colunas de leito fixo, enquanto o CAP é usado em reatores de mistura completa seguidos pela separação sólido – líquido.

O processo de adsorção ocorre em 4 etapas (METCALF; EDDY, 2016);

- (1) Transporte na solução de alimentação;
- (2) Transporte por difusão na camada limite;
- (3) Transporte na superfície e no poro, e,
- (4) Adsorção.

A figura 3.4, mostra uma representação esquemática do processo de adsorção de um contaminante orgânico em uma partícula de carvão ativado.

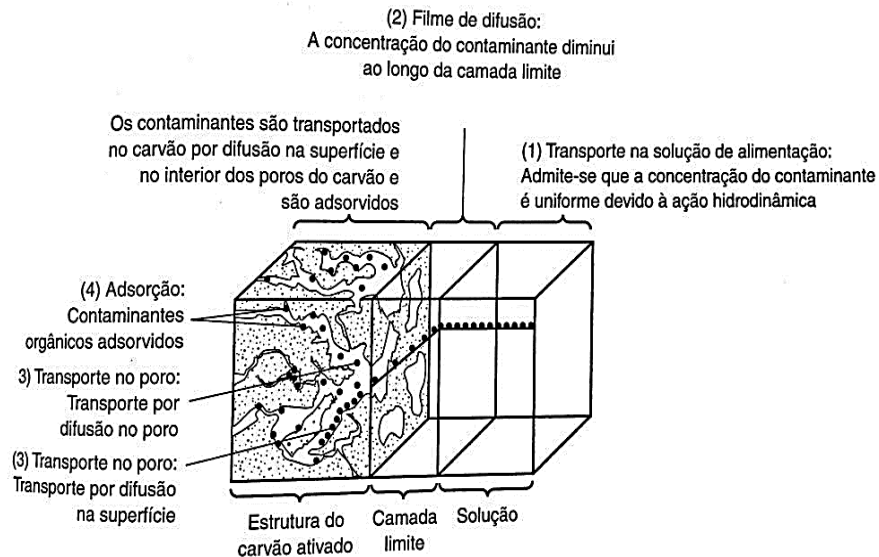


Figura 3.4- Representação esquemática da adsorção de um contaminante orgânico em uma partícula de carvão ativado.

Fonte: adaptado de METCALF; EDDY, 2016.

A adsorção pode ocorrer na superfície externa como interna do adsorvente, nos macroporos, mesoporos, microporos e submicroporos. Contudo, as áreas superficiais dos macro e mesoporos são pequenas em comparação às dos microporos e submicroporos. Assim, as quantidades de materiais adsorvidos são também menores (METCALF; EDDY, 2016).

De acordo com Zietzschmann; Stützer; Jekel (2016), a capacidade do CAG para a remoção de COD é diretamente proporcional à concentração afluyente na água. Segundo os autores, as diferenças entre as curvas de ruptura de COD na água potável podem ser atribuídas às concentrações dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular e neutro (BPM) da água.

A adsorção de MON em CAG é influenciada pelas seguintes características (GIBERT *et al.*, 2013; ALTMANN *et al.*, 2016):

- i. Características físico-químicas da MON (tais como distribuição de carga e do peso molecular, grau de hidrofobicidade e habilidade para gerar ligações de hidrogênio com a superfície do CAG);
- ii. Características físicas do CAG (tais como área superficial, porosidade e tamanho, forma e volume dos poros) e químicas (tais como carga, tipo e quantidade de grupos funcionais de superfície; teor de cinzas);
- iii. Características da solução (tais como pH, dureza e força iônica).

Apesar do uso de filtros CAG para remoção de MON, há incertezas quanto ao comportamento da sorção dos constituintes da MON, quer sejam individuais ou de grupos (GIBERT *et al.*, 2013). Na prática, a remoção de MON em filtros de CAG é avaliada através das medidas agregadas de MON, como o carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD) e absorção à radiação ultravioleta (UV).

No tratamento de água existe outro aspecto importante, a adsorção competitiva, que ocorre quando o composto a ser adsorvido está na mesma solução com outros compostos adsorvíveis. Isso faz com que a quantidade de carvão ativado necessária para remover uma certa quantidade do composto de interesse, seja maior do que quando a adsorção ocorre sem competição, uma vez que parte da superfície do adsorvente é ocupada pelas substâncias concorrentes (EDZWALD, 2011). A quantidade de competição e a capacidade de adsorção dos micropoluentes dependem da natureza da MON e de sua concentração, bem como das características do carvão ativado (LI *et al.*, 2003).

3.2.1. Adsorção em leito fixo

A adsorção em CAG é feita por meio de colunas empacotadas, de acordo com as seguintes opções: (1) colunas de alimentação por gravidade, (2) colunas de pressão e (3) colunas de fluxo ascendente e / ou de leito fluidizado. O CAG também pode ser usado em substituição a areia em filtros (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

3.2.1.1. Região de transferência de massa

A figura 3.5, mostra o funcionamento da adsorção ao longo da coluna de CAG. À medida que o tempo avança, o adsorvato satura lentamente o CAG na coluna perto da entrada,

e um perfil de concentração conhecido como a região de transferência de massa se desenvolve e se move através do leito (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

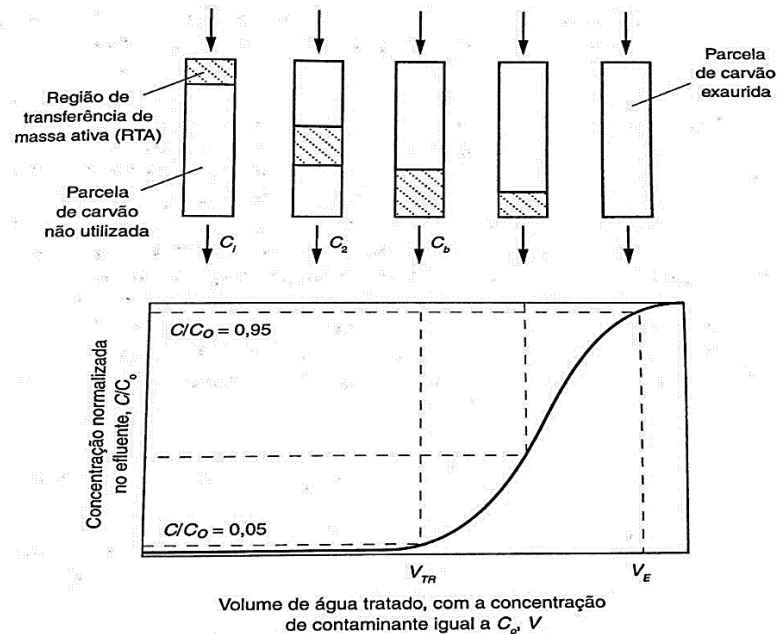


Figura 3.5 - Curva típica de transpasse para carvão ativado mostrando o movimento da região de transferência de massas com o volume tratado.

Fonte: adaptado de METCALF; EDDY, 2016.

A região de transferência de massa (RTM) é o comprimento do leito necessário para que o contaminante seja transferido do fluido para o adsorvente. Eventualmente, o adsorvato na frente da RTM aparece no efluente, e o tempo em que a concentração excede o objetivo do tratamento no efluente é chamado de ruptura ou *breakthrough*. A parcela de concentração de efluente versus tempo ou volume de água tratada é chamada de curva de ruptura ou transpasse (CRITTENDEN *et al.*, 2012; BENJAMIN; LAWLER, 2013).

Para um único componente e concentração de afluente constante, a Equação 3.2 pode ser obtida a partir de um balanço de massa na região de transferência (CRITTENDEN *et al.*, 2012):

$$\frac{C(z)}{C_{inf}} = \frac{q(z)}{q_e | C_{inf}} \quad (3.2)$$

Onde:

$C(z)$ = Concentração em fase líquida do adsorvato em z dentro da RTM, (mg L^{-1})

C_{inf} = Concentração de adsorvato em fase líquida afluente, (mg L^{-1})

$C_{(z)}/C_{inf}$ = Concentração normalizada na fase líquida em z dentro da RTM, (-)

$q(z)$ = Concentração de fase adsorvente do adsorvato em z, (mg adsorvato / g adsorvente)

$q_e | C_{inf}$ = concentração em fase adsorvente do adsorvente em equilíbrio com a concentração afluyente, mg de adsorvato/g de adsorvente

$q_{(z)}/q_e | C_{inf}$ = grau de saturação em z dentro da RTM, (-)

3.2.1.2. Curva de ruptura (transpasse)

A curva de ruptura é a representação do funcionamento de uma coluna de CAG para adsorção de compostos orgânicos. Ela mostra o perfil da concentração do efluente tratado pelo processo de adsorção no instante de tempo (METCALF; EDDY, 2016).

Além da taxa de aplicação hidráulica, o formato da curva de transpasse dependerá da presença ou não de constituintes que não sejam adsorvíveis (METCALF; EDDY, 2016). No caso em que o afluyente contiver substâncias não adsorvíveis, eles apareceram no efluente assim que a coluna for colocada em operação desconsiderando-se o período associado ao transporte hidráulico. O impacto da presença de constituintes que podem afetar a capacidade de adsorção em termos de curvas de transpasse são mostrados na figura 3.6.

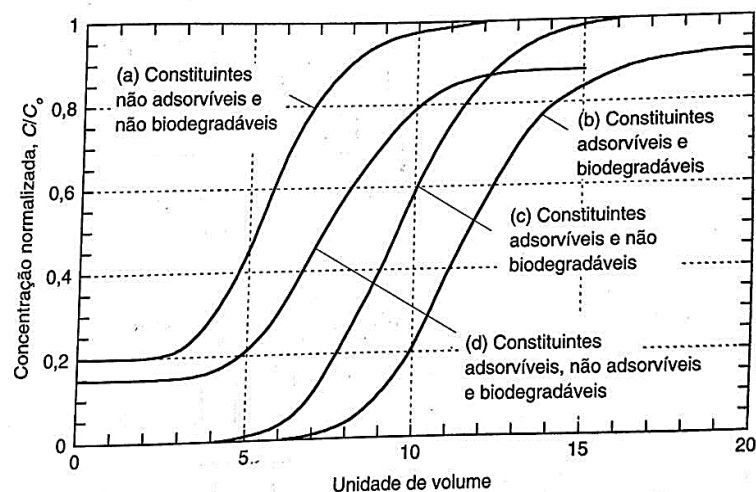


Figura 3.6 - Impacto da presença de constituintes que podem ou não serem adsorvidos e/ou biodegradados, na curva de transpasse de um leito de carvão ativado.

Fonte: adaptado de METCALF; EDDY, 2016.

Para a maioria das águas naturais, a concentração do afluyente varia por um curto período durante o funcionamento das colunas de CAG. No entanto, para águas superficiais, a concentração afluyente pode variar tanto quanto um fator de dois a três quando o período de funcionamento da coluna de CAG é longo o suficiente para cobrir as tendências sazonais (EPA, 1996).

Se compostos passíveis de adsorção e biodegradáveis estiverem presentes no afluente, o transpasse não ocorrerá no ponto no qual C/C_0 é igual a 1,0, mas em um ponto inferior. O valor de C/C_0 dependerá da biodegradabilidade dos constituintes, uma vez que a atividade biológica continua mesmo que a capacidade de adsorção tenha sido utilizada (SUMMERS *et al.*, 2014; METCALF; EDDY, 2016). Se o afluente contiver constituintes que não são adsorvíveis ou biodegradáveis, a curva de transpasse não começará do zero e não terminará no valor de 1.0.

A ruptura imediata (*immediate breakthrough*) é definida como a fração do efluente presente na primeira amostra. Se este nível se mantiver constante por qualquer período, então a ruptura imediata representará a fração da MON não adsorvível. Normalmente, a fração não adsorvível é de 5 a 20% da MON afluente medida por COD e de 0 a 10%, medida pela absorvância do UV (EPA, 1996).

A ruptura inicial é o ponto em que a concentração do efluente aumenta além da fração não adsorvível e caracteriza a primeira porção de ruptura da fração adsorvível. O estado pseudo-estacionário representa uma seção na curva de ruptura em que ocorrerem pequenas alterações na concentração do efluente a uma concentração constante do afluente. A remoção da MON nesta região é devido a biodegradação e/ou adsorção lenta (EPA,1996).

A identificação da terminologia usada na descrição de curvas de ruptura em colunas de CAG é mostrada na figura 3.7.

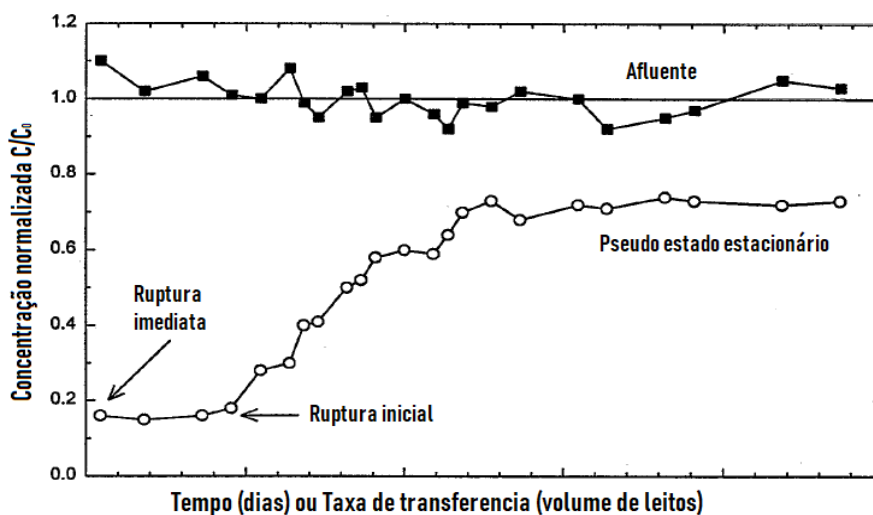


Figura 3.7 - Descrição da terminologia para curvas ruptura para MON.

Fonte: Adaptado de EPA, 1996.

3.2.1.3. Tempo de contato de leito vazio

O tempo de contato do leito vazio (TCLV) ou EBCT (*empty-bed contact time*) é um importante parâmetro para a concepção de colunas de adsorção. Ele é igual ao volume do leito ocupado pelo adsorvente dividido pela vazão (equação 3.3), (EDZWALD, 2011; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

$$\text{TCLV} = \frac{V_F}{Q} = \frac{A_F L}{v A_F} = \frac{L}{v} \quad (3.3)$$

Onde:

TCLV = tempo de contato de leito vazio, (h)

V_F = volume ocupado pelo adsorvente incluindo a porosidade, (m³)

Q = vazão, (m³ h⁻¹)

A_F = Área da coluna, (m²)

L = altura da coluna, (m)

v = velocidade superficial do fluxo ($Q A_F^{-1}$), (m h⁻¹)

À medida que o TCLV aumenta, o tempo de ensaio para uma determinada concentração efluente normalmente aumentará, no entanto, na maioria dos casos, essa relação não é linear (EDZWALD, 2011). Para a adsorção de MON, os usos de TCLVs no intervalo de 5 a 20 minutos são considerados mais eficientes porque apresentam taxas de uso mais baixas e maiores taxas de transferência específica em comparação com valores baixos de TCLV (EDZWALD, 2011).

3.2.1.4. Taxa de transferência específica (TTE)

A taxa de transferência específica é usada para quantificar o desempenho de um adsorvente de CAG e é definida como o volume alimentado a coluna dividida pela massa de CAG na coluna (CRITTENDEN *et al.*, 2012):

$$\text{TTE} = \frac{Q \cdot t_{bk}}{M_{\text{CAG}}} = \frac{V_F \cdot t_{bk}}{\text{TCLV} \cdot M_{\text{CAG}}} = \frac{V_F \cdot t_{bk}}{\text{TCLV} \cdot \rho_F \cdot V_F} = \frac{t_{bk}}{\text{TCLV} \cdot \rho_F} \quad (3.4)$$

Onde:

TTE: volume alimentado a coluna dividido pela massa de CAG na coluna, (m³ kg⁻¹)

M_{CAG} : Massa de CAG, (kg)

t_{bk} : tempo de ruptura para o objetivo do tratamento, (d)

ρ_F : densidade do adsorvente ou densidade do filtro, g / L (ou kg m⁻³); $\rho_F = \frac{M_{\text{CAG}}}{V_F}$

3.2.1.5. Taxa de uso do carvão

De acordo com Crittenden *et al.*, (2012), uma maneira mais comum de quantificar o desempenho de uma coluna de adsorção CAG é em termos de taxa de uso de carvão (TUC) ou CUR (*carbon usage rate*):

$$TUC = \frac{M_{CAG}}{Q t_{bk}} = \frac{1}{TTE} \quad (3.5)$$

Edzwald (2011), relata que em estudos realizados por Love and Eilers (1982), as TUC para cis-1,2-dicloroetileno, 1,1,1-tricloroetano e tetracloreto de carbono diminuiram substancialmente quando a TCLV foi aumentada de 6 para 12 minutos, mas pouca mudança foi notada quando ela aumentou para 18 minutos. Para os micropoluentes na presença de MON residual, a TUC de leitos do CAG com TCLV longos pode se tornar maior do que o dos leitos de CAG com TCLV curtos. Essa tendência está relacionada à baixa adsorbabilidade da MON em relação ao micropolvente (EDZWALD, 2011).

Zachman e Summers (2010), ao analisarem os dados da *Information Collection Rule* (ICR), mostraram que o aumento do TCLV de 10 a 20 minutos resultou no aumento do número de volume de leitos tratados (VLT) a uma determinada concentração de efluente em 10%, resultando em menores TUC. Por outro lado, os resultados encontrados por Voltan (2014), mostraram que a TUC para hexazinona foi de 10,74 mg de CAG usado por litro tratado, para o transpasse de 90 µgL⁻¹.

Existem três formas para estimar o funcionamento de colunas de CAG em escala real: (1) ensaios em escala piloto, (2) ensaios rápidos em colunas de escala reduzida (ERCER) e (3) modelos matemáticos (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Há vantagens e desvantagens em cada um dos métodos, cabendo ao pesquisador escolher aquele que mais se aplica ao contexto de seu trabalho. Neste presente foi empregue o método ERCER para estimar a remoção de COD em uma coluna em escala real/piloto de CAG.

3.2.2. Ensaios Rápidos em Colunas de Escala Reduzida (ERCER)

Esta prática consiste em um método para a rápida determinação de curvas de ruptura e a previsão de taxas de uso de CAG para a remoção de contaminantes solúveis de água. A teoria do ERCER é reduzir as características hidrodinâmicas e os fenômenos de transferência de massa de um reator de escala piloto para uma coluna de teste de pequena escala, uma vez que se espera que as curvas de ruptura sejam semelhantes para ambas (PODDAR; NAIR; MAHINDRAKAR, 2013; CHOWDHURY *et al.*, 2013).

Este método foi desenvolvido por Crittenden *et al.* (1986, 1987) para avaliar, de forma rápida, o tempo de uso e a eficiência de CAG em escala de bancada. Quando se conclui que existem condições de difusividade constante dentro da coluna CAG, os dados de ruptura obtidos a partir do teste de coluna podem ser usados para estimar o tamanho e as condições operacionais para uma coluna de adsorção de carvão ativado em escala piloto ou em plantas em tamanho real (ASTM, 2014).

O ERCER proporciona dados operacionais mais relevantes do que o teste de isotermas. Em relação aos testes em escala piloto, são mais econômicos e levam menor tempo. Também, podem ser realizados em laboratório usando amostras de água de um local remoto. ERCER usa o tempo de contato de leito vazio (TCLV) e a taxa de aplicação hidráulica para descrever o processo de adsorção. A razão entre os diâmetros médios das partículas de carvão das colunas de escala real e ERCER é usada para escalar os resultados do ERCER e para prever o desempenho de uma coluna de CAG em escala real (EPA, 1996; ASTM, 2014). A tabela 3.4 apresenta as vantagens e desvantagens do uso de ERCER.

Tabela 3.4- Vantagens e desvantagens do uso de ERCER

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pode prever exatamente o desempenho do CAG em grande escala; ▪ É necessário um pequeno volume de água para o teste, que pode ser transportado para um laboratório; ▪ Não são requeridos estudos de isotermas de equilíbrio, uso de modelos matemáticos de predição e estudos cinéticos para obter os resultados do desempenho de uma coluna em tamanho real ou piloto ▪ Pode ser realizado em uma fração do tempo e custo menor do que o necessário para realizar estudos-piloto. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Não é possível prever o desempenho do CAG para diferentes concentrações. ▪ A degradação biológica que pode prolongar a vida do leito de CAG não é considerada. ▪ O impacto da MON na remoção de micropoluentes é menor do que é observado em plantas em grande escala.

Fonte: Adaptado de CRITTENDEN *et al.*, 1991; CRITTENDEN *et al.*, 2012.

3.2.2.1. Seleção dos parâmetros operacionais para o ERCER

Existem duas abordagens para projetar o modelo ERCER. O modelo de difusividade constante (DC-ERCER), que pressupõe que não há dependência da difusividade intrapartícula em relação ao tamanho das partículas de CAG, e o modelo de difusividade proporcional (DP-

ERCER), que pressupõe a existência de uma proporcionalidade linear entre a difusividade intrapartícula e o tamanho de partícula de CAG. O modelo DP-ERCER, mostra um resultado superior quando comparado ao modelo ao DC-ERCER na previsão do avanço de MOD, medida como carbono orgânico dissolvido (COD). O método DC-ERCER pode prever as curvas de ruptura de contaminantes orgânicos na ausência de MOD (PODDAR; NAIR; MAHINDRAKAR, 2013).

A seleção da taxa de aplicação hidráulica e do TCLV são determinadas considerando os mecanismos que causam a dispersão da zona de transferência de massa e nas curvas de ruptura. Estes mecanismos são a resistência externa à transferência de massa ou transferência de filme, a mistura axial resultante da dispersão e da resistência interna à transferência de massa dos poros e a difusão superficial (CRITTENDEN *et al.*, 1991).

O TCLV do ERCER é determinado a partir de resistências de transferência de massa intrapartícula. Conhecendo a dependência do coeficiente de difusão entre poros e superfícies sobre o tamanho de partícula, a similaridade pode ser alcançada ao equiparar os grupos adimensionais que consideram a resistência à difusão intrapartícula em colunas de pequena e grande escala. Se as frações de vazios, densidades e capacidades aparentes são idênticas para os carvões utilizados no ERCER e em escala piloto ou real, a razão entre os TCLVs das colunas de pequena e grande escala podem ser determinados a partir da equação (3.6) (CRITTENDEN *et al.*, 1991; CRITTENDEN *et al.*, 2012; PODDAR; NAIR; MAHINDRAKAR, 2013).

$$\text{TCLV}_{\text{red}} = \text{TCLV}_{\text{real}} \cdot \left(\frac{d_{p,\text{red}}}{d_{p,\text{real}}} \right)^{2-X} = \frac{t_{\text{red}}}{t_{\text{real}}} \quad (3.6)$$

Onde:

TCLV_{red} : TCLV na coluna de escala reduzida (min);

$d_{p,\text{red}}$: diâmetro médio das partículas da coluna em escala reduzida (mm);

$\text{TCLV}_{\text{real}}$: TCLV na coluna de escala real (min);

$d_{p,\text{real}}$: diâmetro médio das partículas da coluna em escala real (mm);

t_{real} = tempo de operação da coluna em escala real;

t_{red} : tempo de operação da coluna em escala reduzida;

X: coeficiente de dependência do tamanho da partícula na difusividade intrapartícula, sendo igual a zero quando a difusividade é constante e igual a 1 quando ela é proporcional ao tamanho da partícula.

Em casos em que as condições de difusividade intrapartícula são consideradas constantes ($X = 0$) e independentes do diâmetro das partículas, a expressão que explica a relação entre o TCLV da coluna de pequena e grande escala é a equação 3.7:

$$\text{TCLV}_{\text{red}} = \text{TCLV}_{\text{real}} \cdot \left(\frac{d_{p,\text{red}}}{d_{p,\text{real}}} \right)^2 = \frac{t_{\text{red}}}{t_{\text{real}}} \quad (3.7)$$

A condição de difusividade constante requer também que os números de Reynolds para o ERCER e a coluna piloto ou real sejam iguais. Isso significa que a equação 3.8 deve ser satisfeita:

$$\frac{\text{TAS}_{\text{red}}}{\text{TAS}_{\text{real}}} = \frac{d_{p,\text{real}}}{d_{p,\text{red}}} \quad (3.8)$$

onde:

TAS_{red} : taxa de aplicação superficial em escala reduzida ($\text{m} \cdot \text{hr}^{-1}$);

TAS_{real} : taxa de aplicação superficial em escala real ($\text{m} \cdot \text{hr}^{-1}$).

Para condições em que a difusividade intrapartícula é considerada proporcional ($X=1$), a expressão 3.9 é a que melhor descreve a relação entre os TCLVs das colunas de pequena e grande escala.

$$\frac{\text{TCLV}_{\text{red}}}{\text{TCLV}_{\text{real}}} = \left(\frac{d_{p,\text{red}}}{d_{p,\text{real}}} \right)^1 = \frac{t_{\text{red}}}{t_{\text{real}}} \quad (3.9)$$

Com base nas equações acima, as condições de operação para o ERCER podem ser selecionadas para simular com precisão as condições de operação desejadas (especificadas) para uma coluna de adsorção em escala real. Porém, a concepção de um ERCER com base nas equações 3.8 e 3.9 resultará num ERCER com o mesmo comprimento que a coluna de grande escala, conforme mostra a equação 3.10.

$$\begin{aligned} H_{\text{red}} &= \text{TAS}_{\text{red}} \cdot \text{TCLV}_{\text{red}} = \text{TAS}_{\text{real}} \cdot \frac{d_{p,\text{real}}}{d_{p,\text{red}}} \cdot \text{TCLV}_{\text{real}} \cdot \frac{d_{p,\text{red}}}{d_{p,\text{real}}} \\ &= \text{TAS}_{\text{real}} \cdot \text{TCLV}_{\text{real}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Onde:

H_{red} : altura da coluna ERCER.

Para reduzir o comprimento da coluna ERCER, é utilizado o domínio da transferência de massa interna sobre a transferência de massa externa. A TAS_{red} pode ser reduzida a um valor abaixo da TAS_{real} , desde que esteja acima da TAS mínima na qual o ERCER pode operar, de modo que a transferência de massa interna continue dominando, conforme a equação 3.11.

$$TAS_{red} = \frac{R_{red.min} \cdot \varepsilon \cdot v}{d_{p.red}} \quad (3.11)$$

Onde:

$R_{red.min}$: Numero de Reynolds minimo = 0,5

ε : porosidade = 0,4

v : Viscosidade cinemática = $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (20°C)

Para minimizar o impacto da densidade aparente e das diferenças de porosidade entre as colunas piloto e ERCER, a Equação 3.12 deve ser usada para calcular a massa de adsorvente no ERCER:

$$M_{red} = H_{red} \cdot \rho_{F.red} \cdot A \quad (3.12)$$

Onde:

M_{red} : massa de CAG em coluna de pequena escala, g

H_{red} : Comprimento do leito de CAG na coluna ERCER (cm)

$\rho_{F, red}$: densidade aparente da coluna de pequena escala, (g/cm³)

A : área da coluna de pequena escala (cm²)

Dependendo das características do adsorvato e adsorvente, pode-se considerar DC ou DP para a realização do ERCER. Estudos realizados por Summers *et al.* (1991) mostraram que, quando foi considerada a DC-ERCER, houve diferenças entre os tempos de condução do ERCER em relação aos resultados dos ensaios em escala piloto, pois a ruptura foi mais rápida. Quando foi considerada a difusividade proporcional (DP), a ruptura ocorreu em intervalo de tempo que se aproximou dos resultados da coluna piloto. Quando foi utilizado o CAG com a granulometria de 60 x 80 mesh, o tempo de condução do ERCER foi igual a 20% do tempo necessário para o ensaio em coluna piloto. Voltan *et al.*, (2016) realizaram ensaios de adsorção para os herbicidas diuron e hexazinona em colunas ERCER. Os resultados obtidos mostraram que a difusividade intrapartícula predominante entre as partículas de carvão ativado podia ser considerada constante em relação ao tamanho das partículas de carvão ativado. Com os resultados do ERCER, os autores estimaram a duração de um filtro de carvão ativado em escala real.

3.3. Ozônio

O ozônio é um agente oxidante mais forte que o cloro, sendo aplicado principalmente para oxidação e desinfecção primária em muitos países europeus. Devido ao seu elevado potencial de oxi/redução, é indicado como uma tecnologia capaz de reduzir e/ou remover inúmeros parâmetros de poluição ambiental, tais como cor, concentração de fenóis e toxicidade, além de poder converter matéria orgânica refratária em biodegradável (RAKNESS, 2005; ASSALIN; DÚRAN, 2007; MOLNAR *et al.*, 2013).

O ozônio é uma molécula instável na água. A taxa de decaimento do ozônio em águas naturais é caracterizada por uma rápida diminuição da concentração inicial, seguida por uma segunda fase na qual o ozônio diminui com a cinética de primeira ordem. Dependendo da qualidade da água, a meia-vida do ozônio está na faixa de segundos a horas (von GUNTEN , 2003; RAKNESS, 2005; MOLNAR *et al.*, 2013).

A velocidade de dissociação de O_3 para O_2 é dependente da temperatura e da concentração de ozônio (RAKNESS, 2005). A estabilidade do ozônio depende, em grande parte, da matriz da água, especialmente o pH, o tipo e composição da MON e da alcalinidade (Von GUNTEN , 2003).

3.3.1. Aplicação do ozônio no tratamento de água

Muitos efeitos podem ser alcançados após a adição do ozônio no tratamento de água, dependendo principalmente do local de aplicação e da dose aplicada (AEPPLI; DYER-SMITH, 1996). Uma característica importante da aplicação do ozônio no tratamento de água é a sua decomposição e formação de radicais hidroxila ($^{\circ}OH$) que são oxidantes muito fortes. Na desinfecção, a principal espécie é o ozônio. Já na oxidação, tanto o ozônio quanto os radicais hidroxila atuam (von GUNTEN, 2003).

A tabela 3.5, mostra os principais usos do ozônio como pré-oxidante e oxidante principal e seus principais objetivos.

Tabela 3.5- Principais objetivos da aplicação de ozônio na ETA

Ozônio como pré-oxidante	Ozônio como oxidante principal
<ul style="list-style-type: none"> • Remoção de ferro solúvel e/ou manganês; • Remoção da cor; • Remoção de sabor e odor; • Melhora na microfloculação; • Redução de precursores de THMs; • Satisfação da demanda espontânea de ozônio e, • Oxidação de substâncias inorgânicas como cianetos, sulfetos e nitritos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Desinfecção bacteriana; • Inativação de vírus; • Oxidação de compostos orgânicos pouco biodegradáveis, como pesticidas; • Conversão de COD recalcitrante para DBO; • Redução do COD, se for colocado um meio filtrante a jusante para que ocorra a degradação biológica. • Redução das doses necessárias de desinfetantes (cloro e dióxido de cloro) para a proteção na rede, e • Oxidação de complexos, como EDTA e NTA.

Fonte: Adaptado de AEPPLI; DYER-SMITH, 1996.

Para pré-ozonização são aplicadas doses normalmente baixas e um curto tempo de reação, na ordem de 1 a 2 minutos. As concentrações residuais de ozônio, normalmente, são muito baixas. Para ozonização principal, um tempo de aplicação de 4 minutos pode ser usado para manter uma concentração residual de 0,4mg/L (AEPPLI; DYER-SMITH, 1996).

Os geradores de ozônio de pequena escala geralmente são alimentados a ar. Em escala maior, a eficiência da geração de ozônio é melhorada com a alimentação de oxigênio puro. O ozônio é injetado em um fluxo lateral que transporta o gás dissolvido para o ponto principal de aplicação ou é aplicado diretamente ao fluxo de processos principal. Uma dose de ozônio de 1,0 mgL⁻¹ de O₃ a 1,0 mgL⁻¹ de COD seguida de um mínimo de 5 a 10 minutos de tempo de reação é considerada padrão (GORA; CHAULK; SHEPPARD, 2011).

A transferência eficiente do ozônio para a solução é crítica e, normalmente é alcançada pela difusão do gás carregado de ozônio em um fluxo de contracorrente de água por meio de contadores de difusores de bolhas, injetores ou misturadores de turbina (BENJAMIN e LAWLER, 2013). A quantidade de ozônio aplicada e a eficiência de transferência do reator podem afetar a dose de ozônio que é transferida para a água (RAKNESS, 2005). Após a transferência de ozônio, uma parte reagirá imediatamente, constituindo a demanda de ozônio. O ozônio residual, que se desenvolve após a demanda de ozônio, segue um perfil de decaimento de primeira ordem (RAKNESS, 2005; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A qualidade da água, a forma e o tamanho do reator influenciam o perfil residual que é necessário para atingir um objetivo específico. Testes de demanda e decaimento de ozônio em escala de bancada ou em escala piloto podem ser usados em conjunto com um modelo de operação de reator para determinar as relações entre a dose de ozônio, a concentração residual e o desempenho da desinfecção e/ou oxidação (RAKNESS, 2005).

3.3.2. Reação de ozônio com matéria orgânica

Quando o ozônio reage com contaminantes orgânicos na água, incluindo a MON, ocorre a oxidação parcial, convertendo a MON a moléculas de menor peso molecular e em espécies mais polares, incluindo uma variedade de aldeídos e ácidos orgânicos (EDZWALD, 2011).

O ozônio reage com a MON por uma adição eletrofílica às duplas ligações. Essa reação é muito seletiva em relação as espécies da MON. Além da reação direta do ozônio com a MON, ocorre uma reação não seletiva e rápida com os radicais $^{\circ}\text{OH}$ formados quando o ozônio se decompõe na água (SILLANPÄÄ, 2015). Acredita-se que as reações dos radicais $^{\circ}\text{OH}$ estão no centro de todas as reações envolvendo o ozônio molecular, com exceção das reações de desinfecção, reações com solutos que têm constantes de reação muito altas com ozônio molecular e reações que ocorrem na presença de altas concentrações de compostos que competem com os radicais hidroxila (EDZWALD, 2011).

A ozonização tem sido usada em muitos casos para a remoção de MON, apresentando aspectos favoráveis como, tais como (MOLNAR *et al.*, 2013; SILLANPÄÄ, 2015):

- i. Oxidação parcial da fração de ácidos fúlvicos e aumento da quantidade da MON de caráter hidrofílico e de baixo peso molecular;
- ii. Redução da concentração de COD na fração hidrofóbica;
- iii. Redução da formação dos THM.

A eficiência de remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização é influenciada por diversos fatores, tais como tempo de tratamento, dose de ozônio aplicada, tipo de substrato e principalmente, pH (ASSALIN; DÚRAN, 2007).

Em estudo realizado por Molnar *et al.*, (2013), foi verificado que a aplicação de doses de ozônio na ordem de 0,2 e 0,8 mgO_3 / mg de COD resultou em 7% de redução da concentração de COD. Observaram também que a ozonização levou à oxidação parcial da fração de ácidos fúlvicos e aumento da MON de caráter hidrofílico. Em outro estudo, Chen e Wang (2012),

observaram um aumento de 12% na fração hidrofílica e diminuição de 9% na fração hidrofóbica após a ozonização. Eles também constataram que a ozonização reduziu significativamente o potencial de formação de THM e HAA.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Local de realização dos experimentos

A pesquisa foi conduzida no Laboratório de Saneamento do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O experimento consistiu na passagem de água filtrada em areia, coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA) Moinhos de Vento em Porto Alegre, em colunas de escala reduzida de carvão ativado granular, projetadas conforme a norma ASTM D6586 – 03 (*American Society for Testing and Materials*, 2014). Esta é a prática padrão para previsão de adsorção de contaminantes em CAG em sistemas aquosos usando testes rápidos de colunas em escala reduzida (ERCER). O método ERCER foi empregue para determinar as curvas de ruptura para o COD e absorvância 254 nm, da água tratada com e sem a aplicação de ozônio.

A figura 4.1, mostra o fluxograma adotado para a pesquisa.

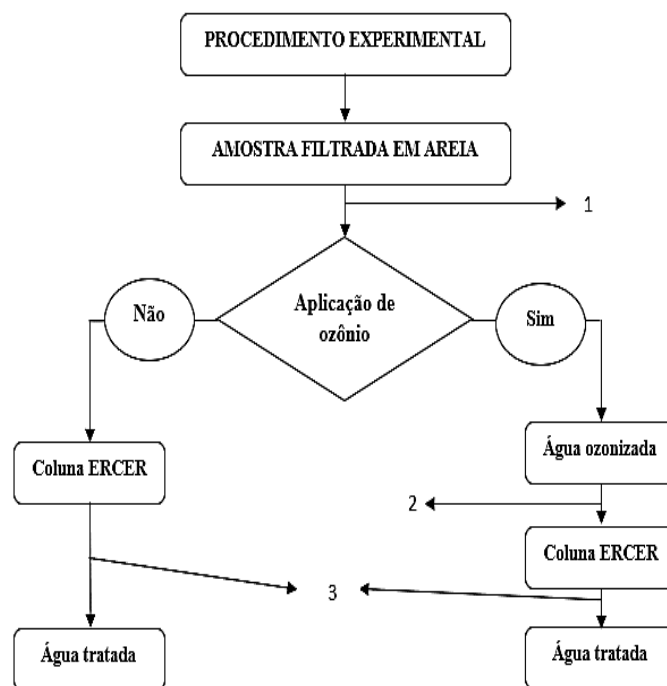


Figura 4.1 – Procedimento metodológico para os ensaios de laboratório.

Na Figura 4.1, 1, 2 e 3 representam locais de retirada de amostras para análises. A tabela 4.4 indica as análises que foram realizadas em cada ponto de amostragem.

Tabela 4.1-Análises realizadas nos pontos de amostragem indicados na figura 4.1

Ponto	Análise
1	pH, turbidez, alcalinidade, COD, UV ₂₅₄ , AMH, ALH, MHC, MHN
2	pH, turbidez, alcalinidade, COD, UV ₂₅₄ , AMH, ALH, MHC, MHN e Ozônio Residual
3	pH, turbidez, alcalinidade, COD, UV ₂₅₄ , AMH, ALH, MHC, NEU

AMH – ácidos muito hidrofóbicos; ALH – ácidos levemente hidrofóbicos; MHC – matéria hidrofílica carregada; MHN – matéria hidrofílica neutra.

4.2. Água de abastecimento utilizada

A água utilizada nesta pesquisa foi captada na saída dos filtros rápidos da ETA Moinhos de Vento, localizada na Rua Fernando Gomes, nº 183 e Rua 24 de Outubro, nº 200 – Bairro Moinhos de Vento, pertencente ao Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre (DMAE). A figura 4.2 mostra a localização da ETA Moinhos de Vento.



Figura 4.2 - Localização da ETA Moinhos de Vento.

Fonte: GOOGLE Earth, 2019.

A ETA trata águas do Lago Guaíba por meio de tratamento em ciclo completo com coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação, alcalinização e utilização eventual de carvão ativado em pó. Este uso normalmente ocorre quando as condições de odor e gosto da água não estão adequadas. Junto a captação de água é adicionado dióxido de cloro para controle do mexilhão dourado. O atual ponto de captação de água bruta está situado junto ao Canal Navegantes no lago Guaíba (PMSB, 2015). A tabela 4.2, mostra as características gerais da ETA Moinhos de Vento.

Tabela 4.2- Características gerais da ETA Moinhos de Vento.

Características da captação	
Manancial	Guaíba
Tipo	Superficial
Capacidade da Estação de Tratamento de Água	
Recalque de Água Bruta	2.000 l/s
Floculação	2.000 l/s
Decantação	2.000 l/s
Filtração	2.000 l/s
Características da Captação	
Vazão Média (2014)	1.181 l/s
Vazão Máxima (2014)	1.830 l/s
Reservação da ETA	30.000 m ³
Características do Processo	
Coagulação	Sulfato de alumínio / Policloreto de alumínio (PAC)
Floculação	Fluxo hidráulico
Decantação	Convencional
Filtração	Filtração rápida por gravidade
Desinfecção	Cloro gás, sistema de injeção para Inter e pós-cloração
Fluoretação	Ácido fluossilícico (sistema de bomba dosadora)
Alcalinização	Hidróxido de sódio
Remoção de Micropoluentes	Carvão ativado, dióxido de cloro

Fonte: PMSB, 2015.

A água usada para o experimento foi coletada na saída dos filtros rápidos da ETA, depois de passar pelos processos de coagulação, floculação, decantação, inter-cloração e filtração em areia. Após a coleta a água era colocada em um reservatório de 120 L de capacidade e encaminhada aos ensaios em coluna com e sem aplicação prévia de ozônio.

A figura 4.3, mostra o local de coleta da água de teste e o reservatório de alimentação.



Figura 4.3 – Local de coleta da água de teste e reservatório de alimentação.

Foram feitas 4 coletas de água para os ensaios, nos dias 22/10/2018; 19/11/2018; 03/12/2018; 10/12/2018. As características do processo de tratamento empregues na ETA durante as coletas não eram constantes. A tabela 4.3, mostra a vazão e as dosagens de produtos químicos durante o processo de tratamento da ETA Moinhos de Vento.

Tabela 4.3– Vazão e dosagem de produtos químicos nos dias de coleta

Dias de coleta	22/10/2018	19/11/2018	03/12/2018	10/03/2018
Horário de coleta	15:00	15:00	10:00	10:00
Vazão (L s ⁻¹)	1550	1500	1700	1500
Dosagem de PAC (mg L ⁻¹)	16,5	15,3	17,0	16,2
Dióxido de cloro (ppm)	0,3	0,3	0,4	0,4
Inter-cloração (kg h ⁻¹)	2 ¹	2 ¹	2 ²	2 ²
Dosagem de CAP	NA	NA	NA	4

^{1,2} Correspondem, respectivamente, a 0,33 mgL⁻¹ e 0,37 mgL⁻¹; NA= não aplicado.

As características da água filtrada da ETA foram variáveis, durante as coletas, foram feitos oito (8) ensaios. As amostras coletadas nos dias 22/10/2018 e 19/11/2018 designadas de amostra 1 e 2, serviram para alimentação das colunas ERCER sem aplicação de ozônio, as coletas dos dias 03/12/2018 e 10/12/2012 (amostra 3 e 4), serviram para alimentação as colunas ERCER de com aplicação prévia de ozônio. As características da água filtrada podem ser verificadas na tabela 4.4.

Tabela 4.4– Características da água filtrada usada nos ensaios em coluna ERCER.

Amostra	Unidade	1	2	3	4
Data de coleta	Dias	22/10/2018	19/11/2018	03/12/2018	10/12/2018
pH	-	6,04 ± 0,15	6,17 ± 0,08	5,84 ± 0,09	6,26 ± 0,23
Turbidez	NTU	0,22 ± 0,17	0,13 ± 0,06	0,27 ± 0,13	0,35 ± 0,08
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	14,0	9,0	8,0	11,0
COD	mgL ⁻¹	1,575 ± 0,20	1,145 ± 0,07	1,187 ± 0,11	1,521 ± 0,07
Absorção UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,046 ± 0,004	0,034 ± 0,002	0,030 ± 0,003	0,043 ± 0,001
AEUV	L/mg.m	2,94	2,83	2,49	2,79
n	-	9	9	5	6

1, 2, 3 e 4, amostras de água filtradas coletadas nos ETA moinhos de Vento nos dias descritos
n = número de medições da amostra ao longo do ensaio

4.3. Carvão ativado usado

O carvão ativado usado nos experimentos tem a denominação de Carbono 119, produzido pela Indústria Química Carbomafra, localizada em Curitiba, PR. A matéria prima desse carvão é casca de coco e o processo utilizado para sua ativação é o físico. Esse carvão foi utilizado na pesquisa de Teixeira (2014) em estudos de colunas em escala de laboratório para a remoção de COD de águas de abastecimento. A tabela 4.5, mostra as características do CAG.

Tabela 4.5- Características do CAG

Característica	Valor
Aspecto	Grãos pretos inodoros, livres de materiais estranhos
Número de Iodo (MG I 2/G C.A., AWWA B 600/78)	850 - 950
Cinzas (% , ASTM D 2866/83)	Máx. 10
Umidade (% , ASTM D 2867/70)	Máx. 10
Densidade Aparente (G/CM 3, ASTM D 2854/70)	0,45 – 0,55
Granulometria (Nominal, mesh, ASTM D 2862/70)	12x25
Dureza (% , ASTM D 3802/79)	Min. 90

Fonte: Indústrias Químicas Carbomafra, (2018).

4.4.Procedimento experimental

4.4.1. Montagem e operação da coluna de teste ERCER

As colunas foram dimensionadas conforme as recomendações da norma ASTM D6586-03. Foram construídas de vidro e politetrafluoroetileno (PTFE), posicionadas verticalmente, com um comprimento total de 350 mm e diâmetros externo e interno de 14 mm e 12 mm, respectivamente. As colunas possuem tampas nas partes superior e inferior com aberturas para conectores das tubulações de entrada e saída, enroscadas e protegidas com *O-ring* de Neoprene, conforme mostra a figura 4.4.

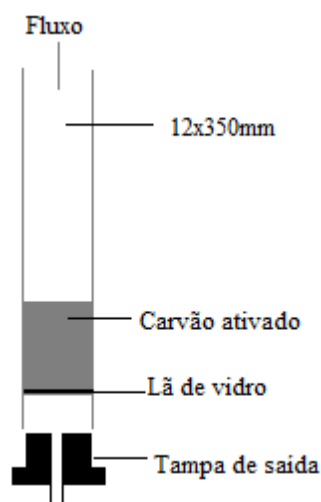


Figura 4.4 - Representação esquemática e fotografia da coluna de escala reduzida.

O suporte de CAG foi feito com 1 cm de lã de vidro na parte inferior da coluna com o objetivo de evitar saída de carvão no efluente. A coluna era mantida afogada posicionando-se o tubo de saída do efluente em nível superior ao do carvão ativado dentro da coluna.

4.4.2. Preparação do CAG e da coluna ERCER

O carvão ativado utilizado foi triturado, peneirado e classificado segundo a norma ASTM D2862-16, método de teste padrão para distribuição de tamanho de partículas de carvão ativado granular (ASTM, 2014). A tabela 4.6, mostra um resumo das características do carvão aplicado nos ensaios e parâmetros relacionados a operação da coluna;

Tabela 4.6- Características do CAG e parâmetros de operação da coluna de ERCER

Parâmetro	TCLV piloto (min)			
	5	10	15	20
Características do CAG				
Diâmetro superior (mm)	0,25	0,25	0,25	0,25
Diâmetro inferior (mm)	0,177	0,177	0,177	0,177
Diâmetro médio (mm)	0,210	0,210	0,210	0,210
Densidade (gcm ⁻³)	0,55	0,55	0,55	0,55
Diâmetro interno da coluna (cm)	1,20	1,20	1,20	1,20
Características operacionais da Coluna ERCER				
TCLV red (min)	0,9	1,8	2,7	3,8
Altura do leito (cm)	5,04	10,07	15,11	20,14
TAS (mh ⁻¹)	3,4	3,4	3,4	3,4
Vazão (mLmin ⁻¹)	6,40	6,40	6,40	6,40
Massa de CAG	3,30	6,61	9,91	13,23
Volume do leito (mL)	6,0	12,1	18,1	24,2

A alimentação às colunas foi feita através de bombas peristálticas do tipo *Easy-load Masterflex L/s model 7518-16* equipadas com controlador de frequência, a uma vazão constante. A coleta de amostras foi feita na saída da coluna ERCER, em determinados intervalos de tempo em frascos de plásticos de 250 mL. O efluente foi submetido às análises de pH e turbidez. Uma parte das amostras foi filtrada em papel de fibra de vidro de abertura igual a 0,45 µm, acidificadas até o pH ≤ 2 com HCl 6 M, armazenadas em *vails* de 24 mL e colocadas na geladeira a 4°C para conservação antes da análise de COD e UV₂₅₄.

Os ensaios foram feitos para 4 diferentes tempos de contato de leito vazio (TCLV), 0,9, 1,8, 2,7 e 3,6 min, que correspondem, respectivamente a 5, 10, 15 e 20 minutos em coluna de escala real e/ou piloto. Para cálculo dos TCLV reduzidos, foi considerado o método de difusividade proporcional (DP-ERCER), onde é assumido que a difusão intrapartícula causa maior dispersão na zona de transferência de massa, conforme descrito por CRITTENDEN *et al.*, (1991). Esse método é o mais indicado à predição da adsorção de MOD em carvão ativado

(CRITTENDEN *et al.*, 1991, EPA, 1996; CRITTENDEN *et al.*, 2012). O volume tratado (VT) foi calculado pela equação 4.1.

$$VT = Q \cdot t_{bk} \quad (4.1)$$

Onde:

Q: vazão (mL min⁻¹)

t_{bk}: tempo até a uma ruptura específica (min)

4.4.3. Ozonização da água

Para verificar a influência do ozônio na remoção da MOD, e compará-la com a água não ozonizada, as amostras de água filtrada da ETA Moinhos de Vento foram submetidas ao processo de ozonização antes de seguir para as colunas de ERCER. A aplicação de ozônio foi feita em forma de batelada, sendo o aparato de ozonização composto por:

- Proveta de 1 litro;
- Mangueiras de silicone;
- Duas rolhas com orifícios para mangueiras de silicone na entrada e saída de ozônio, vedadas com silicone;
- Erlenmeyer de 500 mL preenchido com iodeto de potássio - KI 2%;
- Ozonizador portátil do tipo N202F Bivolt, com capacidade de produção de 500 mg h⁻¹ de O₃.

A figura 4.5 mostra os componentes do aparato de ozonização.



Figura 4.5 – Aparato de ozonização.

Legenda: 1 Ozonizador portátil; 2 – Proveta de 1L contendo amostra; 3 – Erlenmeyer contendo solução 2% de KI.

Foram realizados ensaios para determinar o tempo de aplicação de ozônio na água filtrada. Foram selecionados 7 tempos de aplicação, 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0, 4,0 e 5,0 minutos. Foram monitorados os parâmetros pH, COD e a UV_{254} na entrada e saída da coluna.

As dosagens de ozônio foram calculadas pela equação 4.2:

$$\text{Dosagem} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{prod} * t}{V} \quad (4.2)$$

Onde:

Prod = Produção de ozônio pelo equipamento ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$)

t = Tempo de ozonização (min)

V = Volume da amostra (L)

A tabela 4.7, mostra as dosagens de ozônio aplicadas nos ensaios.

Tabela 4.7 – Dosagens de ozônio aplicadas

Amostra	Tempo de ozonização (min)	Volume (L)	Dosagem (mg/L)
1	0,5	1	4,17
2	1,0	1	8,33
3	1,5	1	12,50
4	2,0	1	16,67
5	3,0	1	25,00
6	4,0	1	33,33

A concentração de ozônio residual foi determinada pelo método *Indigo Colorimetric Method* – 4500-O3 B (APHA et al., 2005). O método consiste na descoloração rápida da solução

de trissulfonato de potássio ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$) pelo ozônio contido na amostra. A diminuição da absorvância é linear com o aumento da concentração.

4.4.3.1. Preparação da solução de estoque de trissulfonato de potássio índigo

Em balão volumétrico, adicionou-se 500 mL de água destilada, 770 mg de trissulfonato de potássio índigo e 1 mL de ácido fosfórico concentrado, preenchendo-se, a seguir, até a marca de 1 L. Esta solução foi armazenada. Foram preparados 2 reagentes, I e II, com capacidades para medir as concentrações de 0,01 a 0,1 $mg\ O_3L^{-1}$ e 0,05 a 0,5 $mg\ O_3L^{-1}$ respectivamente.

Preparação do reagente I: Em balão volumétrico de 1 L, adicionou-se 20 mL da solução de estoque índigo, 10 g de di-hidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4) e 7 mL de ácido fosfórico concentrado. Diluiu-se e preencheu-se até a marca de 1 L, sendo depois armazenada em garrafa de cor âmbar para uso nas análises.

Preparação do reagente II: Procedeu-se conforme o reagente I, mas utilizando 100 mL da solução de estoque índigo.

A figura 4.6, mostra a solução de estoque e os reagentes I e II.



Figura 4.6 – Solução de estoque e reagentes I e II.

4.4.3.2. Medição do ozônio residual

A medição de ozônio residual foi realizada da seguinte forma:

Foram preparados dezesseis (16) balões volumétricos de 100 mL, separados em 2 grupos de 8 balões, cada qual devidamente identificado de acordo com a dosagem de ozônio aplicada e do reagente: I para o reagente que mede a faixa de ozônio residual de 0,01 a 0,1 e II para o reagente que mede a faixa de 0,05 a 0,5 mgO_3L^{-1} .

Foram adicionados 10 mL do reagente I para o primeiro grupo e 10 mL do reagente II para o segundo. Uma amostra de cada grupo foi denominada amostra controle (branco), e recebeu água destilada. Os balões restantes recebiam a numeração I1, I2, I3, I4, I5, I6 e I7 para o reagente I e II1, II2, II3, II4, II5, II6 e II7 para o reagente II respectivamente.

Logo após aplicação da dosagem de ozônio escolhida à amostra da água filtrada da ETA, a água ozonizada foi introduzida, parte no balão do reagente I e outra parte no reagente II, até preencher o volume de 100 mL. As amostras foram posteriormente submetidas a análise de absorvância UV visível a 600 nm utilizando um espectrofotômetro com cubeta de 1 cm.

A concentração de ozônio residual foi calculada usando a equação 4.3.

$$\text{Residual (mgO}_3\text{L}^{-1}) = \frac{100 \times \Delta A}{F \times b \times V} \quad (4.3)$$

Onde:

ΔA = diferença na absorvância entre a amostra e o branco

b: comprimento do caminho da célula (cm)

V = volume da amostra (normalmente 90 mL)

F = 0,42

A figura 4.7, mostra os balões volumétricos preparados para medição de ozônio

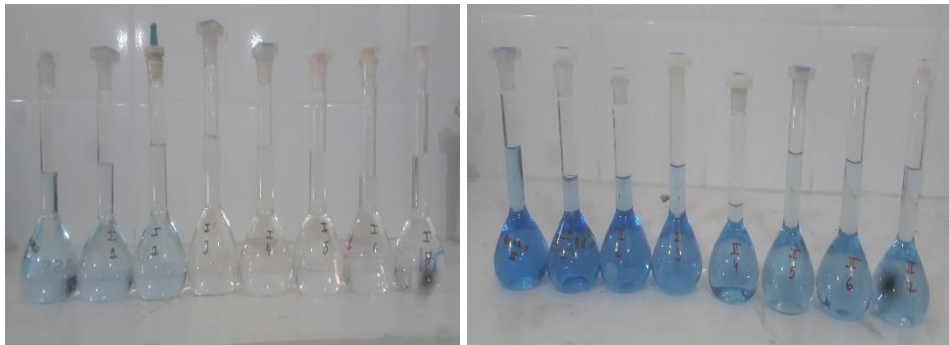


Figura 4.7 – Balões volumétricos para a medição de ozônio dissolvido (esquerda reagente I e direita reagente II)

4.4.3.3. Procedimento para ozonização das amostras para os ERCER

Com o aparato de ozonização montado, 1 L de água filtrada em areia da ETA Moinhos de Vento era adicionado à proveta; a um Erlenmeyer eram adicionados 300 mL de iodeto de potássio (KI) 2% para lavagem do ozônio efluente no gás. A proveta e o Erlenmeyer foram fechados com auxílio de rolhas de borracha com mangueira para entrada de ozônio e outra para sua coleta no gás à saída da proveta. O ozônio era encaminhado à lavagem em solução de KI 2%, seguindo-se sua liberação ao ambiente. Todo o procedimento era realizado em capela de fluxo laminar, com uso de máscara protetora facial com filtro para gases traços.

Após a ozonização, a rolha era removida e a amostra de água ozonizada era colocada em Becker de 10 L onde era encaminhada ao ensaio ERCER. Este preenchimento era realizado diariamente até o final de cada ensaio. A figura 4.8, mostra o aparato usado para o ensaio ERCER para as amostras previamente ozonizadas.



Figura 4.8 – Aparato empregue para o ERCER para as mostras previamente ozonizadas.

4.5. Fracionamento rápido

O fracionamento rápido aplicado neste trabalho para caracterizar a MOD foi descrito por Chow; Fabris; Drikas, (2004) e previamente usado por Hillebrand (2018). O procedimento consiste na passagem da amostra por 3 diferentes resinas, DAX-8, XAD-4 e IRA-958 todos da marca Supelco. Em cada resina ocorre a adsorção de diferentes frações de MON. Esse procedimento resulta em 4 frações da MOD, ácidos muito hidrofóbicos (AMH), adsorvido por DAX-8, ácidos levemente hidrofóbicos (ALH), adsorvido por XAD-4, matérias hidrofílicas carregadas (MHC), adsorvido por IRA-958 e matérias hidrofílicas neutras (MHN), que não são adsorvidas por nenhuma das resinas.

Foram utilizadas três colunas em série (20cm de altura x 1.2 cm de diâmetro interno), cada uma preenchida com diferentes resinas. Antes de seu uso, as resinas foram preparadas usando metanol grau de HPLC, acetonitrila grau de HPLC e água deionizada, conforme protocolo descrito em Westphalen e Benetti (2016) com base no procedimento descrito em Chow, Fabris e Drikas (2004).

Foram usadas bombas peristálticas com mangueiras flexíveis de silicone para encaminhar as amostras às colunas com as resinas. As saídas dos efluentes foram feitas em

níveis superiores aos das resinas dentro das colunas para evitar a entrada de ar e a criação de caminhos preferenciais.

O fracionamento rápido foi feito para amostra filtrada em areia da ETA, ozonizada e nos efluentes das colunas de ERCER. O procedimento é ilustrado na Figura 4.9.

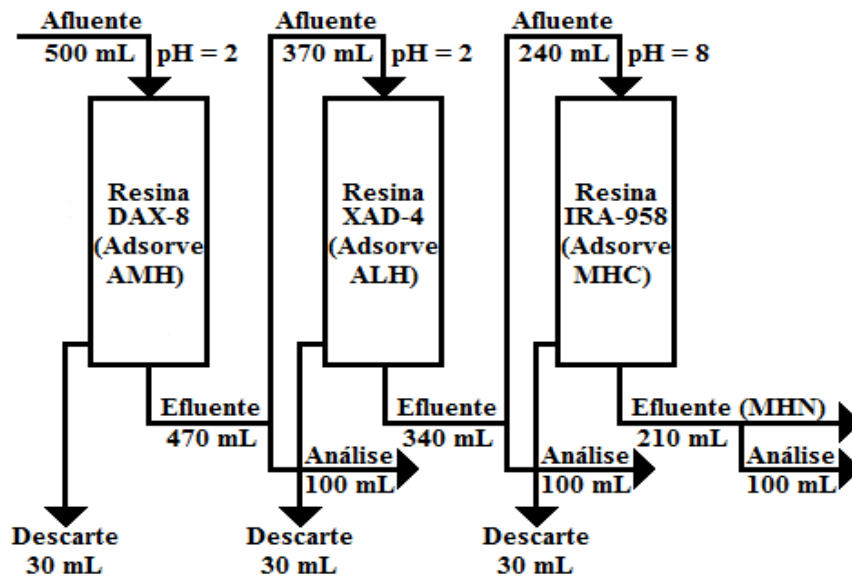


Figura 4.9 - Diagrama sintetizando o esquema de fracionamento rápido utilizado.

Fonte: Adaptado por Hillebrand, (2018).

Coluna DAX-8: 600 ml da amostra eram filtrados em membranas de fibra de vidro de 0,45 μm , seguindo-se de ajuste para $\text{pH} = 2$ com HCl 6 N. 100 mL eram separados para posterior análises, sendo os restantes 500 mL encaminhados à coluna com a resina DAX-8 a uma vazão de 2 mL min^{-1} . Os primeiros 30 mL filtrados foram descartados; dos restantes 470 mL, 100 mL eram separados para análises, enquanto os restantes 370 mL eram encaminhados para a coluna com XAD-4. As amostras eram armazenadas em vials de 24 mL e preservadas a 4°C para análises de COD e UV_{254} .

Coluna de XAD-4: Antes de ingressar na coluna com a resina XAD-4, verificava-se se o pH se mantinha igual a 2, fazendo-se pequenas correções, se necessário. A seguir, o efluente era bombeado para coluna com a resina XAD-4 a uma vazão de 2 mL min^{-1} , sendo os primeiros 30 mL descartados. Dos restantes 340 mL, 100 mL eram coletados e armazenados em vials de 24 mL, preservados a 4°C para posterior análises. Os restantes 240 mL eram encaminhados à coluna com a resina IRA-958.

Coluna de IRA-958: A amostra previamente passada pela resina XAD-4, recebia correção ao $\text{pH} = 8$ com uma solução de NaOH a 1 N. A seguir, o efluente era bombeado para

a coluna com a resina IRA-958 a uma vazão também de 2 mLmin⁻¹. Os primeiros 30 mL que passaram pela coluna foram descartados. Dos restantes 210 mL, uma subamostra de 100 mL era coletada e armazenada em vials de 24 mL e armazenada a 4 °C para posterior análise.

A concentração de COD de cada fração foi calculada pela subtração da concentração de carbono orgânico antes e após o contato com a resina, conforme as equações 4.4 a 4.7.

$$AMH = COD_{\text{amostra original}} - COD_{\text{efluente de DAX-8}} \quad (4.4)$$

$$ALH = COD_{\text{efluente de DAX-8}} - COD_{\text{efluente de XAD-4}} \quad (4.5)$$

$$MHC = COD_{\text{efluente de XAD-4}} - COD_{\text{efluente de IRA-958}} \quad (4.6)$$

$$MHN = COD_{\text{efluente de IRA-958}} \quad (4.7)$$

4.6. Monitoramento e análise de resultados

O monitoramento das amostras filtradas em areia da ETA, sem e com ozônio, e efluentes das colunas ERCER incluiu os parâmetros pH, turbidez, alcalinidade, COD e absorção UV no comprimento de onda de 254 nm. No fracionamento rápido foram feitas análises de COD e UV₂₅₄. A análise de alcalinidade foi realizada para a água filtrada da ETA, água ozonizada e para o efluente das colunas ERCER.

Os dados para construção das curvas de ruptura para COD nas colunas em pequena escala de CAG foram coletados diariamente durante os ensaios. As amostras foram filtradas em filtro de fibra de vidro de abertura igual a 0.45 µm e analisadas em analisador de carbono da marca SHIMADZU, modelo TOCL CPH. Também foram realizadas análises de absorbância UV₂₅₄ para os efluentes em espectrofotômetro de marca Pró-análises Modelo UV 1600.

Os parâmetros que foram analisados, métodos analíticos, equipamentos e respectivas referências são apresentados na tabela 4.8

Tabela 4.8 – Parâmetros, métodos analíticos e equipamentos usados no monitoramento

Parâmetro	Unidade	Método analítico	Equipamento	Referência
Turbidez	NTU	2130 B – Método Nefelométrico	HACH 2100-Turbidímetro	APHA et al., 2005
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	2320 B – Método Titulométrico	DIGIMED, DM-22	APHA et al., 2005
pH	-	4500-H+ B – Método potenciométrico	DIGIMED, DM-22	APHA et al., 2005
COD	mgL ⁻¹	5310 B – Método de Combustão a Alta Temperatura	SHIMADZU, modelo TOCL CPH	APHA et al., 2005
Absorção de UV – visível	cm ⁻¹	5910 B – Método de Absorção no Ultravioleta	Pró-análises Modelo UV 1600	APHA et al., 2005
Residual de ozônio	mg O ₃ L ⁻¹	4500 B - Método colorimétrico Índigo	Pró-análises Modelo UV 1600	APHA et al., 2005

A construção das curvas de ruptura e análise dos resultados dos ERCER foram feitos com auxílio do programa Excel[®]. O tempo de vida do leito (TVL) de carvão ativado do ERCER, dos volumes de leitos tratados (VLT), do volume total de água alimentado até a ruptura (V_{tbt}), da taxa de transferência específica (TTE) e da taxa de uso de carvão ativado foram calculados usando as equações 4.8 a 4.11, respectivamente.

$$\text{TTE} = \frac{\text{TVL}}{\text{TCLV} \cdot \rho_F} \quad (4.8)$$

$$\text{VLT} = \frac{\text{TVL}}{\text{TCLV}_{\text{red}}} \quad (4.9)$$

$$V_{\text{tbt}} = \text{TVL} \times Q \quad (4.10)$$

$$\text{TUC} = \frac{1}{\text{TTE}} \quad (4.11)$$

Onde:

TTE – Taxa de transferência específica

TVL – Tempo de Vida do leito

TUC = Taxa de uso do CAG

VLT = Volume de leitos tratados

Q = Vazão

V_{tbt} = Volume até a ruptura

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio de adsorção sem ozônio

5.1.1. Características da água usada durante os ERCER sem aplicação prévia de ozônio

A tabela 5.1, mostra as características da água filtrada da ETA e tratada nos ERCER sem aplicação prévia de ozônio.

Tabela 5.1 - Características da água tratada nas colunas de carvão ativado.

Parâmetro	Unidade	TCLV (min)			
		0,9 ¹	1,8 ²	2,7 ¹	3,6 ²
pH	-	6,19 ± 0,23	6,55 ± 0,68	6,49 ± 0,6	6,57 ± 0,67
Turbidez	NTU	0,13 ± 0,13	0,10 ± 0,07	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,03
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	12,0	9,0	12,0	11,0
COD	mgL ⁻¹	*	*	*	*
Absorção de UV	cm ⁻¹	*	*	*	*

*Resultados estão apresentados nas curvas de ruptura para cada um dos TCLV.

¹ Amostra 1; ² Amostra 2.

Os ensaios com TCLV de 0,9 min e 2,7 min foram realizadas com a mesma água filtrada coletada na ETA no dia 22/10/2018 (amostra 1). Os ensaios com TCLV de 1,8 e 3,6 min foram feitos simultaneamente com a água filtrada coletada no dia 19/11/2018 (amostra 2). O pH, turbidez, alcalinidade, COD e absorção de luz UV foram diferentes para a água filtrada coletada em dias diferentes, o que se refletiu nos efluentes das colunas ERCER. A turbidez reduziu-se nos efluentes das colunas em relação a água filtrada.

Os pH nos efluentes das colunas ERCER foram consideravelmente mais altos em relação ao pH afluente ao longo dos ensaios, passando de 6,04 na amostra 1 para 6,19 e 6,49 no efluente das colunas de 0,9 e 2,7 min de TCLV e de 6,17 na amostra 2 para 6,55 e 6,57 no efluente das colunas de 1,8 e 3,6 min de TCLV. Este fato foi descrito por Voltan (2014), sendo possivelmente explicado pelas reações de equilíbrio da adsorção do carvão ativado, no qual os sítios inicialmente ativos, podem ter sido ocupados por um íon hidroxila que é liberado quando a moléculas da MON ocupam esse sítio.

5.1.2. Resultados dos ensaios de adsorção de COD em ensaios rápidos de colunas em escala reduzida sem adição prévia de ozônio

Com objetivo de obter as curvas de ruptura e estimar a duração da carreira de operação de colunas de adsorção em escala real e/ou piloto, foram realizados ensaios utilizando a

metodologia ERCER. Foi considerada a difusividade proporcional, com tempos de contato de leito vazio (TCLV) de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min, o que corresponde, respectivamente, aos tempos de 5, 10, 15 e 20 min de TCLV para colunas em escala real e/ou piloto.

A vazão e a taxa de aplicação superficial nos filtros em escala reduzida foram mantidas constantes, enquanto a massa, o volume e a altura do carvão ativado na coluna foram variáveis, dependendo do TCLV escolhido. As figuras 5.1 a 5.4 mostram as curvas de funcionamento com os valores das concentrações afluentes e efluentes a cada coluna ERCER em relação ao volume de leitos tratados, que é o volume tratado dividido pelo volume de CAG na coluna de adsorção.

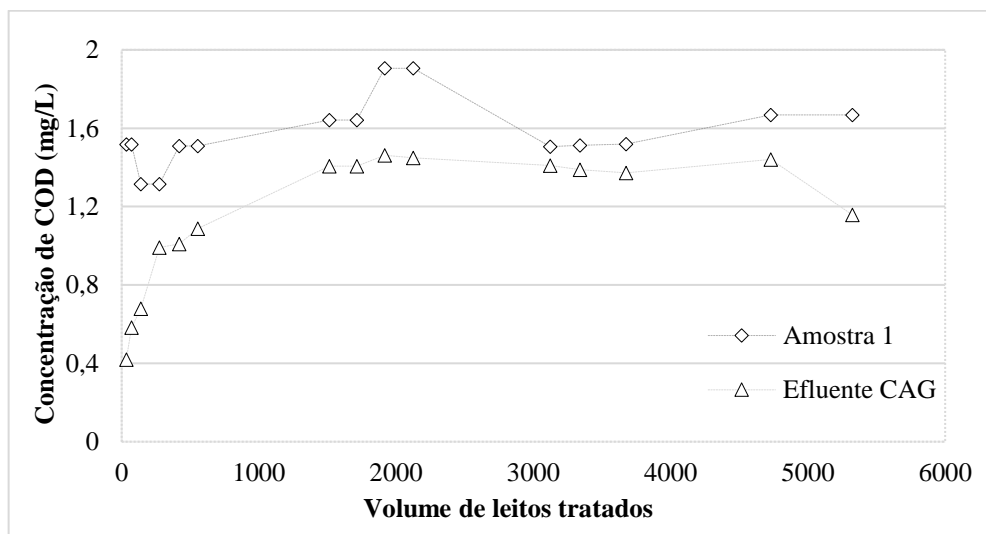


Figura 5.1 - Concentrações de COD da água filtrada afluyente e no efluente ERCER com TCLV de 0,9 minutos;

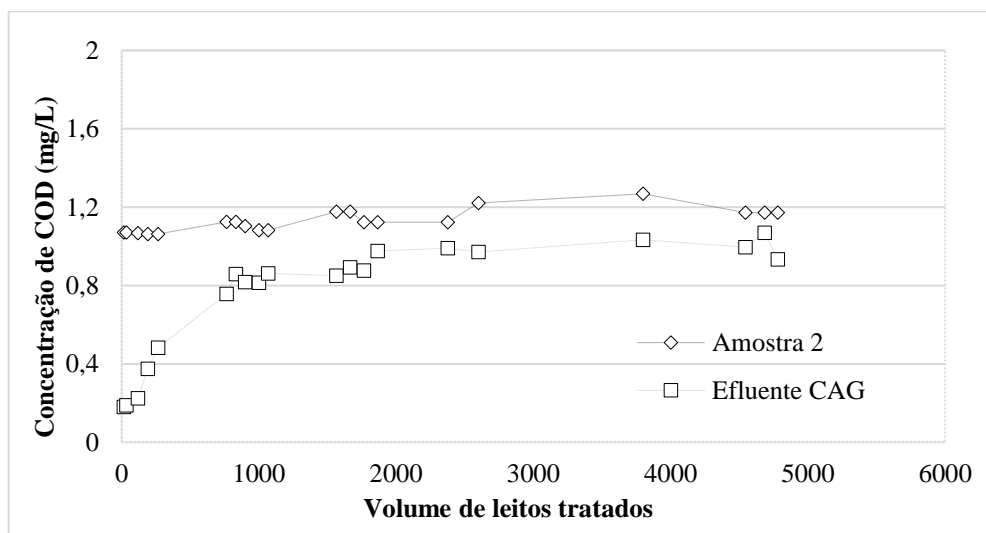


Figura 5.2 - Concentrações de COD da água filtrada afluyente e no efluente ERCER com TCLV de 1,8 minutos;

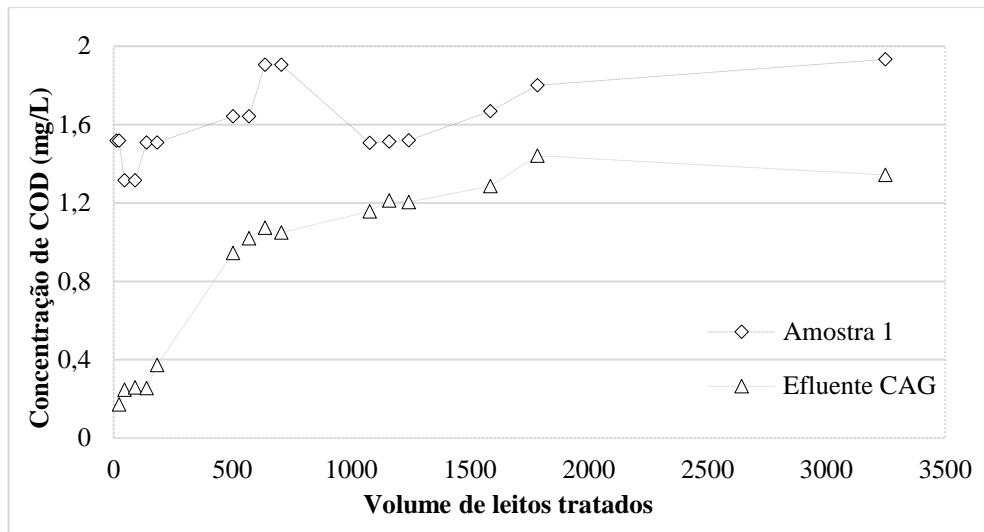


Figura 5.3- Concentrações de COD da água filtrada afluente e no efluente ERCER com TCLV de 2,7 minutos;

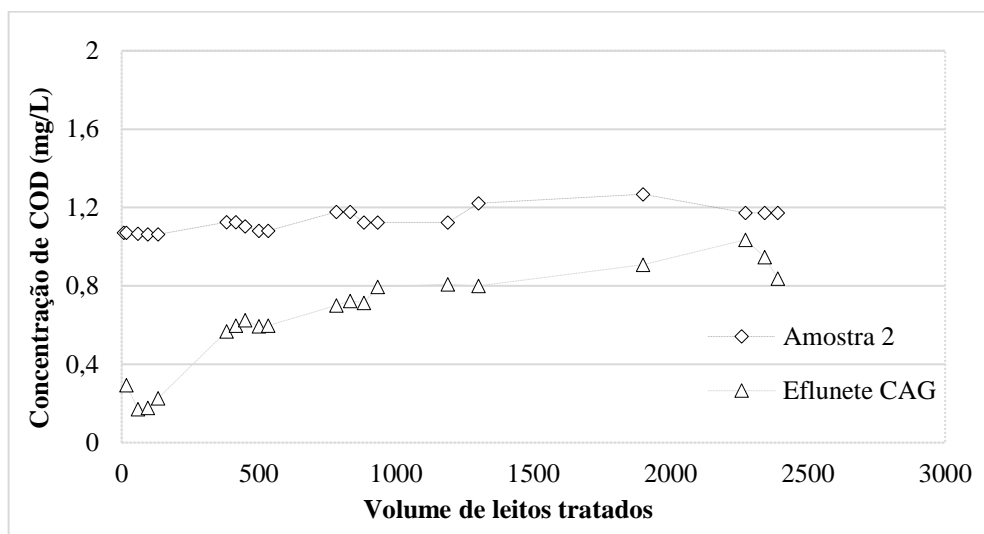


Figura 5.4 - Concentrações de COD da água filtrada afluente e no efluente ERCER com TCLV de 3,6 minutos.

Analisando os resultados obtidos durante o funcionamento das colunas em escala reduzida, verificou-se que os valores das concentrações afluente e efluente às colunas variaram no decorrer do experimento. As concentrações de COD nos efluentes iniciaram sempre com valores menores e foram aumentando com o número de leitos tratados.

O número de Volumes de Leitos Tratados (VLT) diferiram para cada TCLV, sendo 5324, 4780, 3248 e 2390, para 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos, respectivamente. Essas diferenças podem ser devidas ao volume do leito de CAG usado em cada uma das colunas. O ensaio com o TCLV de 0,9 minutos teve um tempo de funcionamento e volume de água aportado menores (79 h e 30,4 L respectivamente) em comparação aos TCLV de 1,8 min (142,2 h; 54,6 L), 2,7 min (145 h; 55,7 L) e 3,6 min (142,2 h; 54,6 L).

Nos ensaios realizados, as concentrações efluentes de COD não chegaram as concentrações do afluente. Os autores METCALF; EDDY (2015), CRITTENDEN *et al.*, (2012) e ROBERTS; SUMMERS, (1991) citam que a coluna do CAG continua a remover uma fração do COD afluente continuamente.

5.1.3. Curvas de ruptura para ensaios sem ozônio

As figuras 5.5 a 5.8 mostram as curvas de ruptura dos ERCER para 0,9; 1,8, 2,7 e 3,6 minutos de TCLV. Nestes gráficos, as concentrações nos efluentes, normalizadas para as concentrações afluentes (C/C_0) estão relacionadas ao volume de leitos tratados.

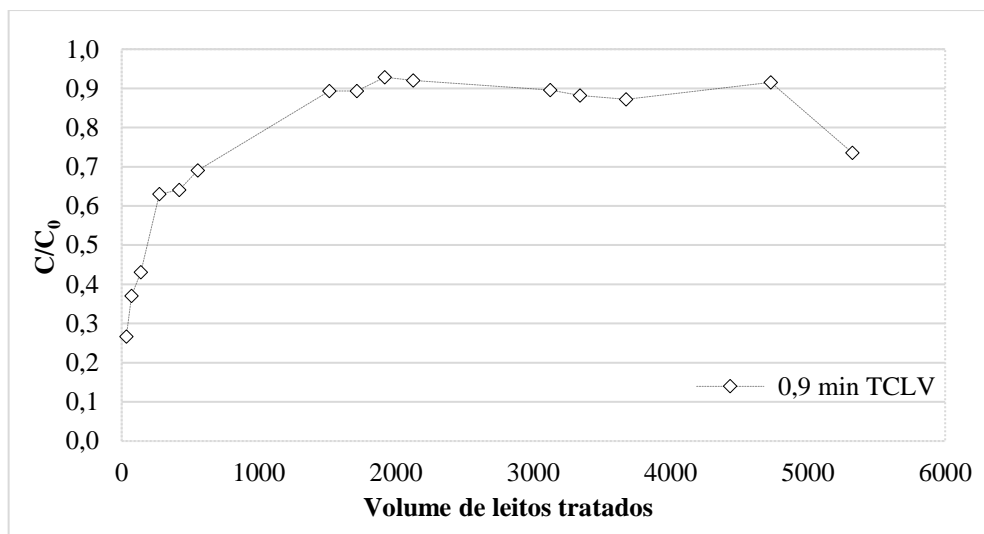


Figura 5.5– Curva de ruptura para TCLV de 1,8 minutos;

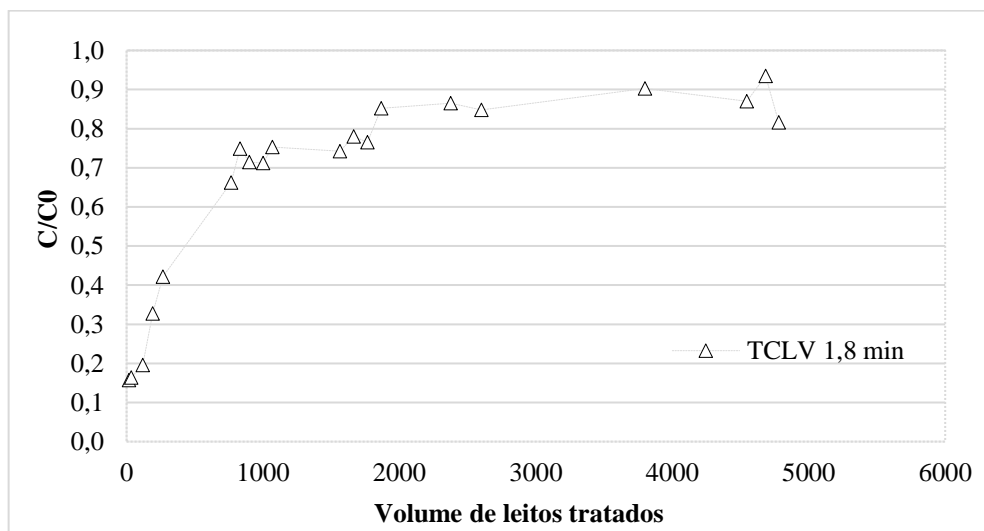


Figura 5.6 – Curva de ruptura para TCLV de 1,8 minutos;

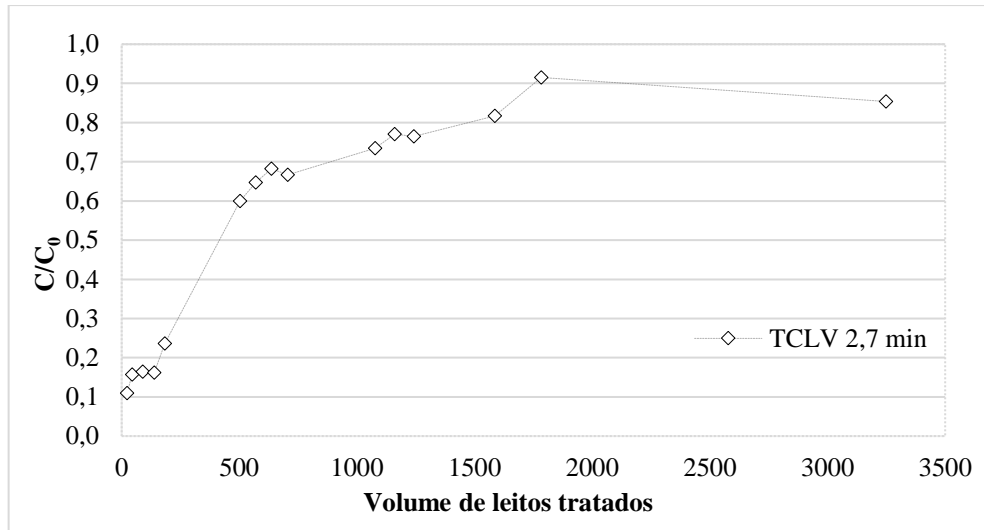


Figura 5.7 – Curva de ruptura para TCLV de 2,7 minutos;

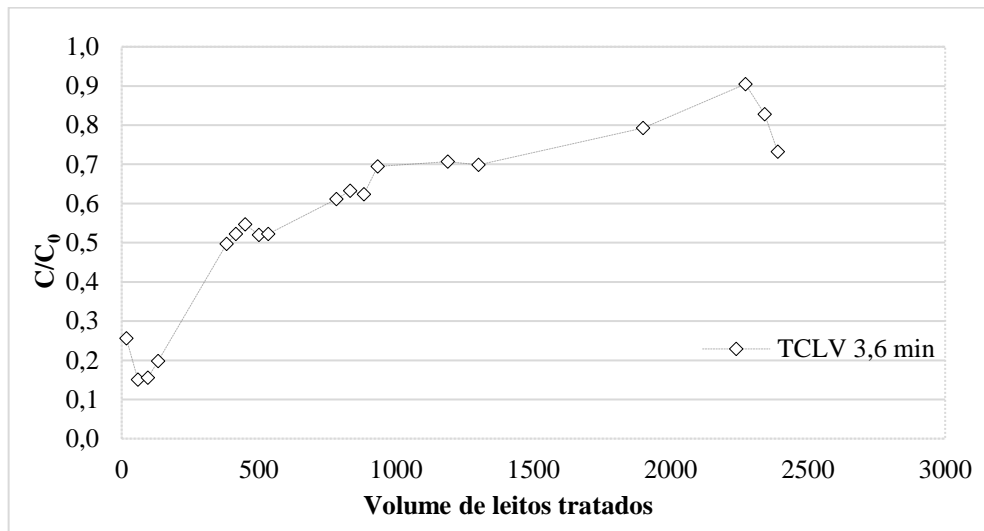


Figura 5.8 – Curva de ruptura para TCLV de 3,6 minutos;

Pode-se observar que as curvas de ruptura de COD caracterizam-se por apresentarem concentrações normalizadas iniciais baixas, mas sempre superiores a zero. Na sequência, apresentam um rápido crescimento da concentração em relação ao aumento do número de VLT, até atingir um estágio no qual o aumento do número de VLT não provoca aumento na concentração efluente. O fato de a fração inicial ser superior a zero foi descrito por ROBERTS; SUMMERS (1982) e EDZWALD (2011), que constataram que alguns compostos orgânicos que compõem a COD não são passíveis de adsorver em CAG. A fase final da adsorção caracteriza-se pelo alcance a um estado pseudo-estacionário no qual a fração efluente mantém-se aproximadamente constante com o aumento dos volumes de leitos tratados.

Os resultados mostram que a ruptura inicial (tempo zero) foi maior para o menor TCLV (0,9 min), com 27 % de ruptura. A ruptura inicial dos demais TCLV foram menores, 16%; 11% e 15%, respectivamente, para 1,8; 2,7 e 3,6 minutos. Essas diferenças podem ser devidas

principalmente aos TCLV, uma vez que este está relacionado com o comprimento da coluna de CAG, sendo menor para o menor TCLV. A região de transferência de massa (RTM) para o TCLV de 0,9 minutos pode ter sido maior que o comprimento da coluna de ERCER (5,04 cm). As características das amostras de água usadas nos testes também podem ter contribuído uma vez que foram diferentes. Os autores CRITTENDEN *et al.* (2012); EDZWALD (2011) e EPA (1996) estimam que cerca de 5 a 20% da MOD não são adsorvíveis em CAG.

O aumento do TCLV ocasionou um aumento no número de VLT e consequente aumento no volume de água produzido. A Tabela 5.2, mostra as relações de VLT e VT para os TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos para rupturas de 50, 75 e 90%, considerando o parâmetro COD em amostras sem adição prévia de ozônio.

Tabela 5.2 - Relação de VLT e VT de diferentes rupturas para COD.

TCLV (min)	VLT (min.min ⁻¹)			VT (L)		
	50%	75%	90%	50%	75%	90%
0,9	190	520	1600	1,1	3,0	9,7
1,8	520	832	3700	4,8	9,5	43,3
2,7	420	1100	1750	6,6	19,2	30,0
3,6	382	1440	2272	8,7	36,0	51,9

Para 50% de ruptura observou-se que os VLT para os TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min foram, respectivamente, 190; 520; 420 e 382, os quais correspondem a volumes de líquido tratados de 1,1; 4,8; 6,6 e 8,7 L. EDZVALD (2011) relatou que, para adsorção de MOD, TCLV mais longos são mais eficientes e com menores taxas de uso de carvão (TUC) do que TCLV mais curtos.

Quando as frações C/C_0 atingiram 90% de ruptura, os números de VLT eram de 1600; 3700; 1750 e 2272 para 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min TCLV, respectivamente. A estimativa de duração de um filtro em escala real ou piloto pode ser calculada pelo número de VLT multiplicado pelo TCLV da coluna em escala real ou piloto pretendido, conforme mostra a equação 5.1.

$$\text{Duração (dias)} = \text{VLT}_{\text{Erceer}} \times \text{TCLV}_{\text{real}} \quad (5.1)$$

Para atingir 90% de ruptura em um filtro real ou em escala piloto de 5; 10; 15 e 20 min TCLV, nas condições dos ERCER realizados seriam necessários 6; 26; 18 e 33 dias de funcionamento. Esses valores diferem dos descritos por EDZWALD (2011); BENJAMIN;

LAWLER (2013) e VOLTAN (2014). Isto pode dever-se ao fato de que os autores citados desenvolveram seus ensaios de adsorção para compostos orgânicos específicos. Neste estudo utilizou-se COD, que é formado por um conjunto de constituintes que podem competir pelos sítios de adsorção, fazendo com que a duração da carreira de operação seja reduzida.

5.1.4. Curva de ruptura para absorvância em UV₂₅₄ nm

A medição da absorvância de luz UV no comprimento de onda de 254 nm foi realizada para as amostras dos efluentes das colunas de CAG durante os ERCER. Por ser uma análise rápida, ela é um importante parâmetro pois faz a medição direta da existência de compostos presentes na amostra que absorvem a luz UV.

Na figura 5.9 estão apresentadas as curvas de ruptura para absorvância UV 254 nm para os ERCER realizados com os TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,8 minutos.

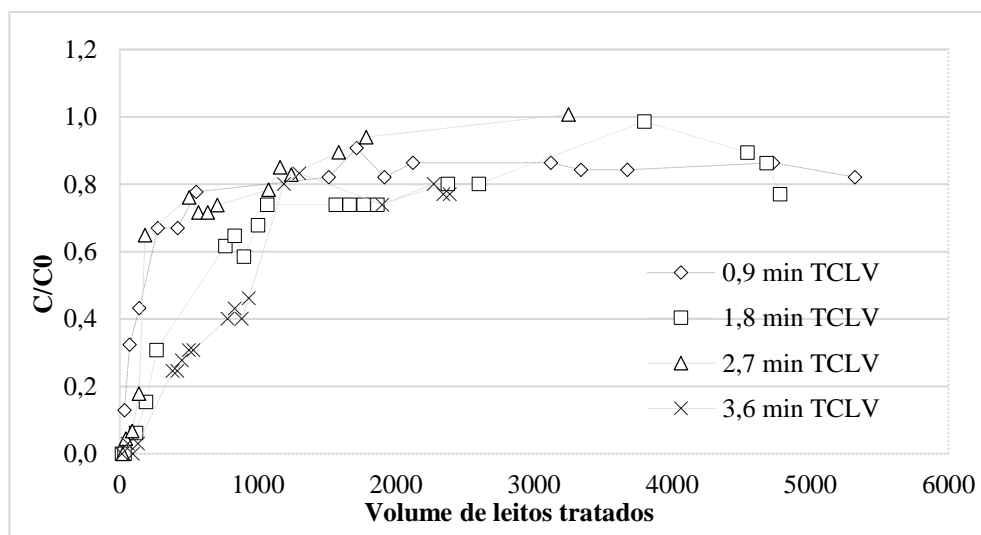


Figura 5.9 - Valores das curvas de ruptura para UV₂₅₄ nm em função dos volumes de leitos tratados.

As curvas de ruptura apresentadas na figura 5.9, tem o mesmo comportamento que as curvas de ruptura observadas para o COD, com valores menores no início de funcionamento do filtro e crescendo com o aumento do volume tratado. A tabela 5.3, mostra o resumo dos resultados dos números de volumes de leitos tratados até a ruptura para absorvância UV₂₅₄ nos ERCER para amostras que não receberam ozônio.

Tabela 5.3 – Número de VLT ($\text{min} \cdot \text{min}^{-1}$) de diferentes rupturas, para UV_{254} .

TCLV	Ruptura	
	Imediata ¹	Inicial ²
0,9	34	34
1,8	34	118
2,7	23	45
3,6	17	134

¹número de VLT na primeira amostra; ²número de VLT quando iniciou o aumento de C/C_0

Analisando os valores da tabela 5.3, pode-se observar que houve diferenças no número de VLT com o aumento do TCLV para a ruptura inicial. No TCLV de 0,9 min, as rupturas imediata e inicial ocorreram no mesmo ponto com C/C_0 de 0,13 e VLT de 34 (ver figura 5.9 e tabela 5.3). Isto corresponde ao volume tratado de 192 mL, dados pelo produto entre o tempo de operação (30 minutos) e a vazão ($6,4 \text{ mL min}^{-1}$). Nas colunas com os TCLV de 1,8; 2,7 e 3,6 min, as rupturas iniciais foram observadas quando os C/C_0 foram de 0,06; 0,04 e 0,03, correspondentes aos volumes tratados de 1344; 768 e 3040 mL, respectivamente.

A tabela 5.4, mostra as relações de VLT e VT para os TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos para rupturas de 50; 75 e 90%.

Tabela 5.4– Relação de VLT e VT de diferentes rupturas para UV_{254} .

TCLV (min)	VLT ($\text{min} \cdot \text{min}^{-1}$)			VT (L)		
	50%	75%	90%	50%	75%	90%
0,9	170	520	1700	1,1	3,0	9,9
1,8	570	1900	3240	6,8	12,2	43,4
2,7	170	1600	3240	2,8	8,0	27,0
3,6	960	1150	-	22,0	26,2	-

Verifica-se também que para atingir 50, 75 e 90% de ruptura, os VT foram maiores para os ensaios com maior TCLV. Em relação ao número de VLT para atingir a concentração de ruptura 50%, para todos os ensaios realizados, o TCLV de 3,6 minutos apresentou maior percentual de VLT em relação ao número VLT até o final do ensaio, igual a 40% (22 litros de água tratada para o volume de total de água afluyente 54,6 L), seguido de 12% e 5% para 1,8 e 2,7 minutos de TCLV. Isso diferiu com os resultados do COD onde o aumento do TCLV esteve relacionado com a diminuição do VLT e aumento do VT. Isso pode ser devido a diferenças na adsorção entre COD e UV. Por exemplo, a razão C/C_0 para COD de 1,8 minutos de TCLV foi 0,15, enquanto para UV_{254} foi zero.

A mesma tendência de relações para TCLV, VLT e VT foram observadas para 75% e 90% de ruptura. 75% de ruptura foram atingidos quando os percentuais de VLT foram de 9,8,

40, 23 e 48% para 0,9, 1,8, 2,7 e 3,6 minutos de TCLV, respectivamente. A percentagem de VLT até 90% de ruptura foi de 31,9; 67,8 e 49,4% para 0,9; 1,8 e 2,7 minutos de TCLV. Para 3,6 minutos de TCLV não foi atingido 90% de ruptura. A razão da diferença entre os volumes tratados até a ruptura inicial das amostras com o TCLV de 0,9 e 2,7 serem menores em relação aos ensaios com o TCLV 1,8 e 3,6 pode ser devido às características das amostras iniciais.

5.1.5. AEUV em ensaios sem adição prévia de ozônio

A tabela 5.5, mostra os resultados para a AEUV nos ensaios em coluna ERCER realizados sem adição prévia de ozônio, nela estão apresentados os valores de AEUV encontrados em cada TCLV estudado em relação as rupturas de COD.

Tabela 5.5 – Resultados da AEUV (L mg.m⁻¹) em diferentes rupturas

TCLV (min)	Ruptura					
	Imediata	Inicial	50%	75%	90%	Fim
0,9	1,43	1,43	3,01	2,72	2,94	3,28
1,8	0,0	0,89	2,22	2,78	3,09	2,68
2,7	0,0	3,13	2,93	3,13	2,91	3,35
3,6	0,0	0,44	1,41	3,05	2,51	2,98

Pela tabela 5.5 podemos observar que a AEUV do efluente das colunas ERCER foi diferente das amostras 1 e 2. No início do funcionamento da coluna ERCER, os valores da AEUV na ruptura imediata foram de 0,0 L mg.m⁻¹ para os TCLV de 1,8; 2,7 e 3,6 min, sendo igual a 1,43 L mg.m⁻¹, para o TCLV de 0,9 min. Para a ruptura inicial os valores da AEUV foram maiores para os TCLV de 0,9 e 2,7 min (1,43 e 3,13 L mg.m⁻¹) e, para os TCLV de 1,8 e 3,6 min foram de 0,89 e 0,44 L mg.m⁻¹. Essas diferenças podem ser devidas as características da amostra inicial, visto que para os TCLV de 0,9 e 2,7 min as concentrações de MOD medidas como COT e UV₂₅₄ foram maiores em relação as da amostra que serviu para alimentação nas colunas de 1,8 e 3,6 min, respectivamente 1,575 mg L⁻¹; 0,046 cm⁻¹ e 1,145 mg L⁻¹; 0,034 cm⁻¹ para amostra 1 e 2.

À medida que o VLT aumenta, a AEUV também aumenta, sendo que para o 50% de ruptura, as colunas com o TCLV de 0,9 e 2,7 min apresentaram maiores valores de AEUV (3,01 e 2,93 L mg.m⁻¹) em relação ao TCLV de 1,8 e 3,6 min. Tanto as amostras iniciais usadas para os ensaios como para os efluentes das colunas ERCER, a AEUV < 3, apontando principalmente a presença de material hidrofílico e de BPM. Alguns valores de AEUV foram maiores que 3, o que indica que o decréscimo na concentração de COD foi proporcionalmente maior que a redução da absorvância UV.

5.2. Ensaios de adsorção com ozônio

5.2.1. Determinação da dosagem de ozônio

Os resultados para a escolha da dosagem de ozônio a aplicar nas amostras podem ser verificados na tabela 5.6, onde se relacionam a dosagem de ozônio aplicada, a concentração residual de ozônio resultante e as eficiências de remoção para COD e UV₂₅₄ nm. Para a determinação dos residuais de ozônio foi usado o método *Indigo Colorimetric Method* – 4500-O3 B (APHA et al., 2005).

Tabela 5.6 – Dosagens residuais de ozônio com respectivas remoções de COD e UV

Amostra	Tempo (min)	Dosagem (mg/L)	UV 254	COD	Residual de Ozônio (mg/L)		Redução de UV (%)	Remoção de COD (%)
					Reag. I	Reag. II		
Branco	0	0	0	0	0	0		
1	0,5	4,17	0,017	1,645	0,07	0,06	50	-40
2	1	8,33	0,013	1,101	0,11	0,31	62	6
3	1,5	12,50	0,014	0,924	> 0,1	0,45	59	21
4	2	16,67	0,014	1,064	> 0,1	0,51	59	9
5	3	25,00	0,013	0,928	> 0,1	> 0,5	62	21
6	4	33,33	0,013	0,92	> 0,1	> 0,5	62	21
7	5	41,67	0,013	0,946	> 0,1	> 0,5	62	19
Amostra inicial		-	0,034	1,171	-	-	-	-

Observa-se que a aplicação de diferentes dosagens de ozônio à amostra provocou alterações nas características iniciais da água e nas concentrações residuais. Observou-se que a aplicação de dosagens acima de 12,50 mgL⁻¹ de ozônio resultou em concentrações residuais acima de 0,45 mgL⁻¹. Dosagens mais altas resultaram em concentrações superiores à faixa medida pelo método.

As eficiências de remoção para matéria orgânica determinada pelo método de absorvância UV a 254 nm e COD foram diferentes para as dosagens de ozônio aplicadas. A absorvância UV apresentou eficiências de remoção superiores, variando de 50 a 62% de remoção, enquanto as remoções de COD variaram de 6 a 21%. Houve uma amostra que apresentou um aumento de 40% de COD. Uma hipótese para as maiores remoções da MOD medidas como UV₂₅₄ podem ser devidas à quebra de ligações múltiplas conjugadas (C=C), compostos aromáticos, compostos orgânicos complexos (-COOH) e álcoois provocadas pelo ozônio, houve a conversão de matéria orgânica complexa de alto peso molecular (APM) para baixo peso molecular (BPM) (MATILAINEN *et al.*, 2011; MOLNAR *et al.*, 2013; SILLANPÄÄ, 2015).

No caso do COD, o que pode ter sido observado é apenas a conversão parcial de uma forma de matéria orgânica para outra, não havendo a oxidação completa a CO_2 (MOLNAR *et al.*, 2013; CHEN; WANG, 2012). Isto é o que ocorre no processo de bioadsorção, onde a pré-ozonização pode converter compostos recalcitrantes em matéria biodegradável para uso por microrganismos aderidos ao CAG.

A dosagem de ozônio selecionada para aplicação durante os ensaios em coluna foi a de $12,50 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, com o tempo de aplicação de 1,5 minutos, originando uma concentração residual de ozônio na água de $0,45 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Segundo AEPPLI; DYER-SMITH, (1996), na pré-ozonização são aplicadas doses normalmente baixas e com um curto tempo de reação, na ordem de 1 a 2 minutos, sendo detectadas concentrações residuais de ozônio muito baixas.

A tabela 5.7, mostra os resultados das características médias da água ozonizada usada nos ensaios de adsorção em CAG. Foram feitas 2 coletas e realizados 4 ensaios de adsorção aplicando a metodologia ERCER. A amostra 1 foi usada nos ensaios com TCLV de 0,9 e 1,8 min; a amostra 2 serviu para os ensaios com TCLV de 2,7 e 3,6 min.

Tabela 5.7 – Características da água ozonizada afluyente às colunas ERCER

Parâmetro	Unidade	Água ozonizada (TCLV min)			
		0,9 ³	1,8 ³	2,7 ⁴	3,6 ⁴
pH	-	6,27 ± 0,73	5,98 ± 0,22	6,34 ± 0,16	6,33 ± 0,21
Turbidez	NTU	0,43 ± 0,17	0,46 ± 0,18	0,27 ± 0,1	0,27 ± 0,08
Alcalinidade	mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$	7	8	10	10
Residual de ozônio	$\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$	0,44 ± 0,05	0,44 ± 0,05	0,39 ± 0,03	0,39 ± 0,03
COD	mgL^{-1}	1,179 ± 0,12	1,126 ± 0,06	1,488 ± 0,1	1,527 ± 0,05
Absorção de UV	cm^{-1}	0,014 ± 0,004	0,013 ± 0,003	0,027 ± 0,001	0,026 ± 0,001
AEUV	L /mg.m	1,19	1,18	1,69	1,70

^{3 e 4} – Amostra 3 e 4 respectivamente

Após a ozonização houve alteração nas características da amostra inicial usada nos ensaios de adsorção. O pH médio da amostra 3 aumentou de 5,84 para 6,27 e 5,98 no afluyente das colunas de 0,9 e 1,8 min de TCLV e de 6,26 para 6,34 e 6,33 para a amostra 4, afluyente as colunas de 2,7 e 3,6 min de TCLV. O ozônio residual médio das amostras foi de $0,44 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para os TCLV de 0,9 e 1,8 minutos e de $0,39 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para 2,7 e 3,6 minutos.

A UV_{254} apresentou uma redução de 53 e 55% para as amostras submetidas a 0,9 e 1,8 minutos de TCLV, para TCLV de 2,7 e 3,6 min, as reduções foram de 37 e 39%. Não houve reduções de COD nas amostras submetidas ao ozônio, talvez pela transformação do composto inicial em outras formas de matéria orgânica.

A AEUV das amostras iniciais apresentaram reduções em significativas após passarem pelo processo de ozonização, passando de $2,49 \text{ L mg}\cdot\text{m}^{-1}$ para 1,19 e 1,18 $\text{L mg}\cdot\text{m}^{-1}$ nos

afluentes das colunas de 0,9 e 1,8 min de TCLV e, de 2,79 L mg.m⁻¹ para 1,69 e 1,70 nos afluentes das colunas de 2,7 e 3,6 min de TCLV. Esses resultados mostram que após a aplicação do ozônio as frações da MOD de APM, foram convertidas em compostos de BPM. Aeppli; Dyer-Smith (1996), Molnar *et al.* (2013) e Silanpää (2015), relatam que o ozônio promove a oxidação parcial da fração de ácidos húmicos e fúlvicos, aumentando a fração hidrofílico e de BPM. A redução de COD na fração hidrofóbica ocasiona a diminuição no potencial de formação de THM que são potencialmente cancerígenos.

5.2.2. Resultados dos ensaios de adsorção em escala reduzida com adição prévia de ozônio

Após passar pelo processo de ozonização, a água era encaminhada para os ensaios em coluna ERCER. O pH, a turbidez e a alcalinidade médias dos efluentes das colunas ERCER foram diferentes das dos afluentes para os ensaios de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos de TCLV. A tabela 5.8, mostra as características dos efluentes das colunas ERCER para os TCLV usados.

Tabela 5.8 – Características dos efluentes das colunas ERCER

Parâmetro	Efluente ERCER (TCLV)			
	0,9 ³	1,8 ³	2,7 ⁴	3,6 ⁴
pH	6,42 ± 0,55	6,55 ± 0,68	6,49 ± 0,60	6,57 ± 0,67
Turbidez (NTU)	0,13 ± 0,05	0,10 ± 0,07	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,03
Alcalinidade (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	9	9	12	11

³e⁴ – Amostra 3 e 4 respectivamente

Pode-se verificar que houve redução da turbidez, possivelmente pela filtração na coluna ERCER, a alcalinidade não apresentou mudanças significativas ao passar pela coluna ERCER. O pH tal como nos ensaios sem adição de ozônio também apresentou variações após passar pela coluna ERCER, possivelmente pelas reações de equilíbrio da adsorção. As características operacionais, a vazão, a taxa de aplicação superficial e os TCLV foram mantidos iguais às dos ensaios sem adição prévia de ozônio. As figuras 5.10 a 5.13, mostram os resultados das concentrações afluentes e efluentes às colunas ERCER em relação ao número de volumes de leitos tratados para cada TCLV.

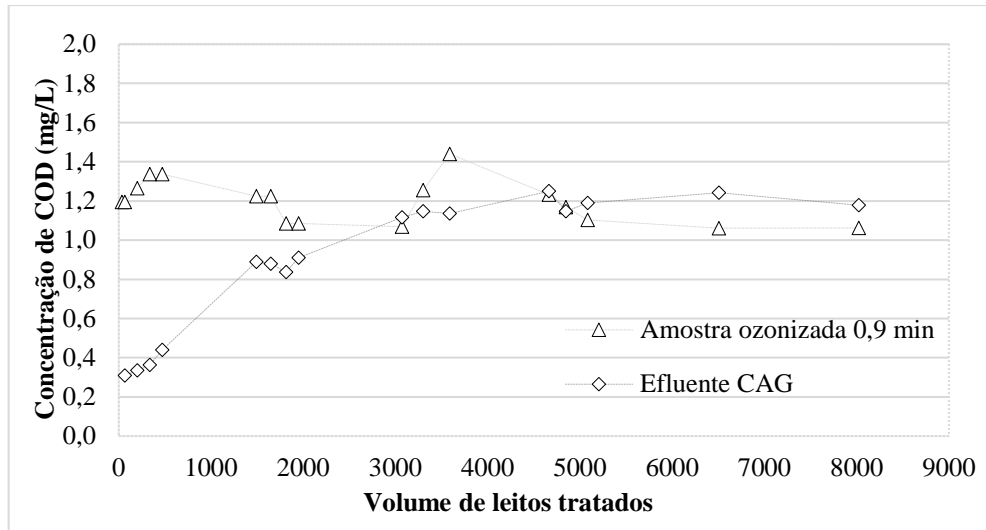


Figura 5.10 - Concentrações de COD do afluente e efluente da coluna ERCER com TCLV de 0,9 minutos;

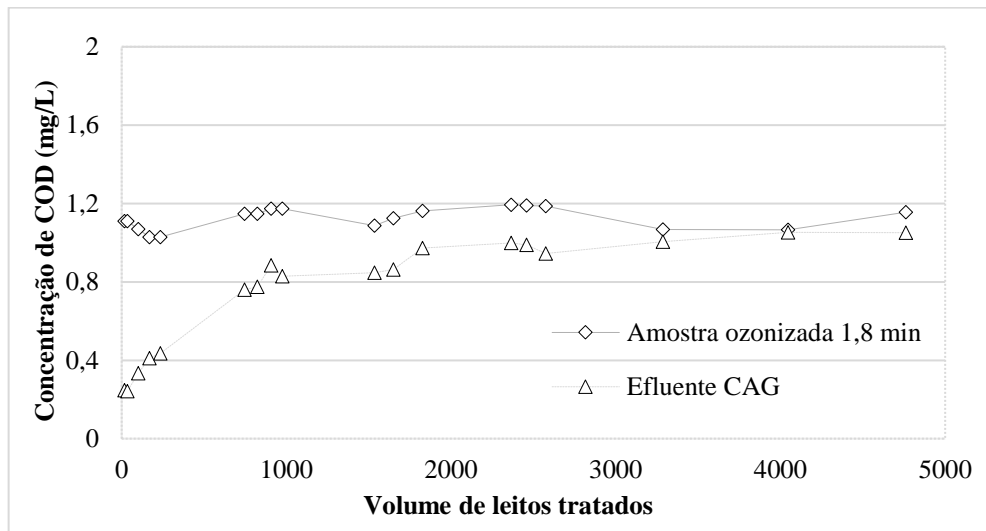


Figura 5.11 - Concentrações de COD do afluente e efluente da coluna ERCER com TCLV de 1,8 minutos;

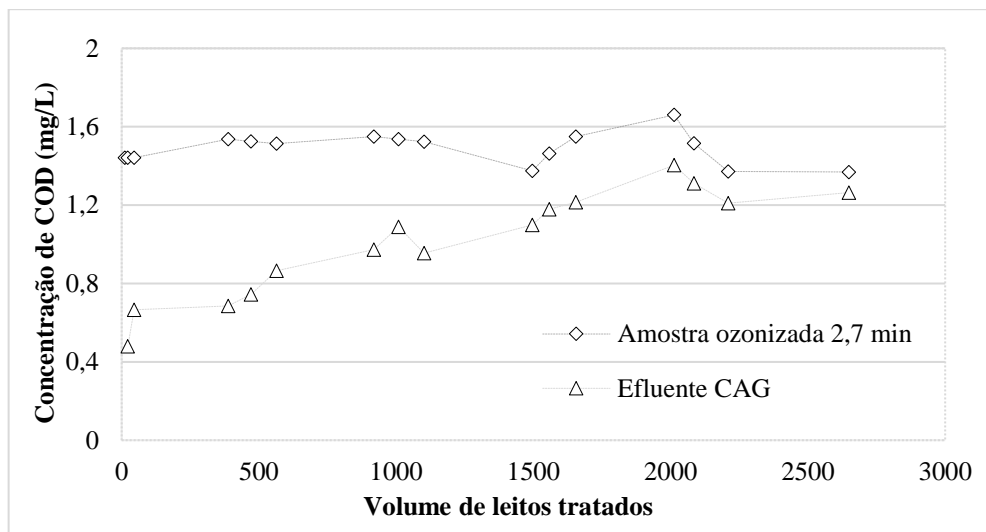


Figura 5.12 - Concentrações de COD do afluente e efluente da coluna ERCER com TCLV de 2,7 minutos;

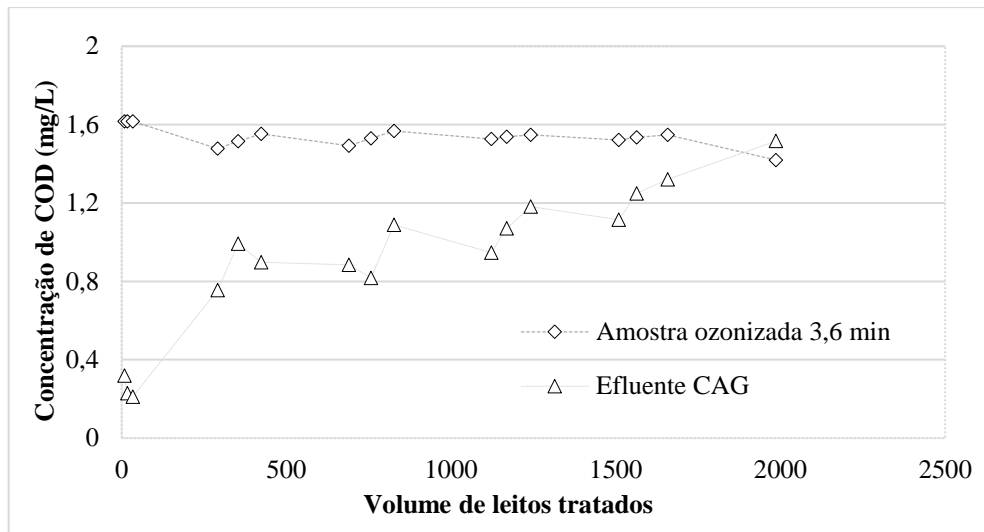


Figura 5.13 - Concentrações de COD do afluente e efluente da coluna ERCER com TCLV de 3,6 minutos.

Analisando as figuras 5.10 a 5.13, é possível observar que os efluentes das colunas de CAG durante o ERCER tiveram um comportamento semelhante às curvas dos ERCER sem aplicação prévia de ozônio, isto é, iniciando com concentrações efluentes baixas e aumentando com o aumento dos volumes de leitos tratados.

Os volumes de leitos tratados para cada experimento até o final foram diferentes, menores para maiores TCLV e maiores para menor TCLV. Para 0,9 min de TCLV, foram tratados 9454 leitos, enquanto, para 1,8, 2,7 e 3,6 min, foram tratados respectivamente, 4760, 2649 e 1989 leitos. Isto deveu-se aos diferentes volumes de CAG nas colunas visto que para TCLV menores o volume era menor em relação aos TCLV maiores. Os volumes dos afluentes tratados foram 54,0; 54,4; 45,4 e 45,4 litros para as colunas com 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min de TCLV, respectivamente.

As concentrações de COD efluentes da coluna ERCER com TCLV 0,9 min foram superiores às do afluente durante o ensaio. Esse fato pode ser devido ao TCLV uma vez que era reduzido, estando diretamente relacionado com o comprimento da coluna ERCER e ao comprimento da RTM ativa. A alimentação em bateladas também pode ter influenciado uma vez que as concentrações de COD da amostra ozonizada também variaram ao longo do ensaio.

5.2.3. Curvas de ruptura para os ensaios com ozônio

As figuras 5.14 a 5.17 mostram o comportamento das curvas de ruptura dos ERCER realizados após a adição de ozônio, para 0,9; 1,8, 2,7 e 3,6 minutos de TCLV. Estas curvas relacionam a fração da concentração de COD remanescente (C/C_0) e o volume de leitos tratados (VLT).

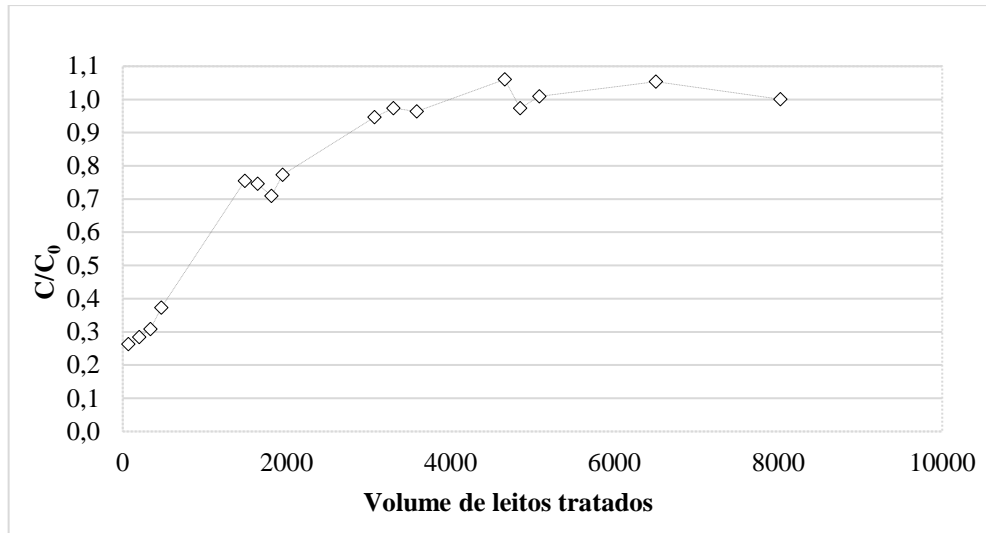


Figura 5.14 – Curva de ruptura para TCLV de 0,9 minutos;

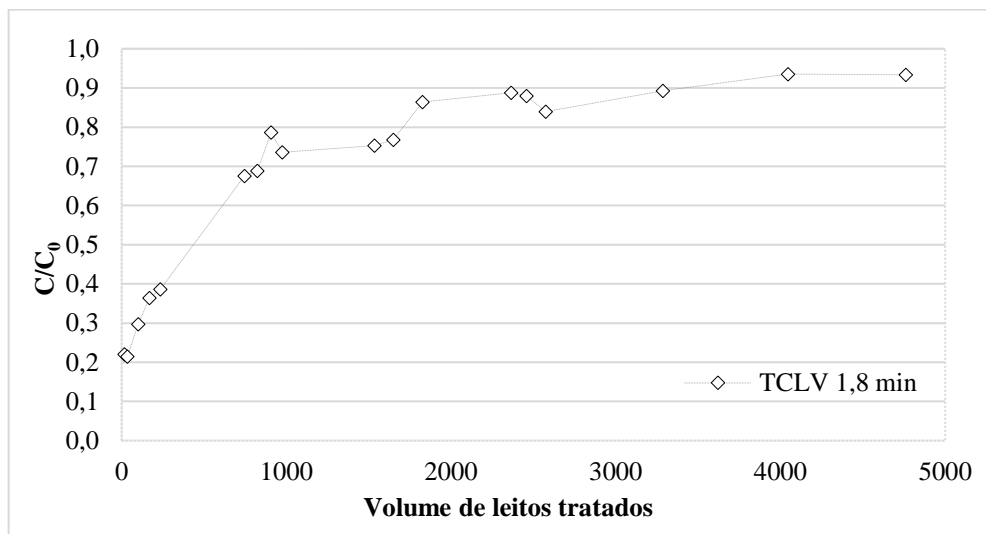


Figura 5.15 – Curva de ruptura para o TCLV de 1,8 minutos;

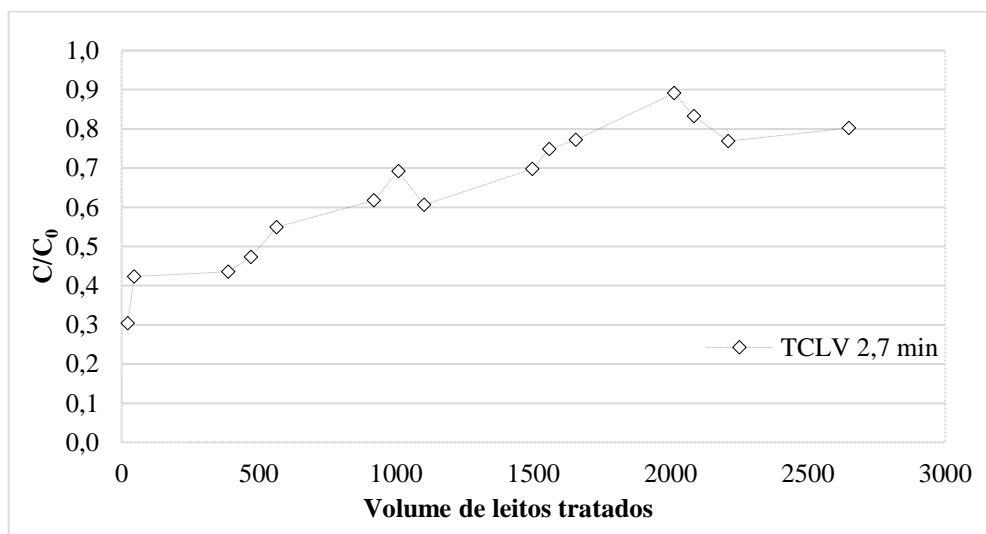


Figura 5.16 – Curva de ruptura para TCLV de 2,7 minutos;

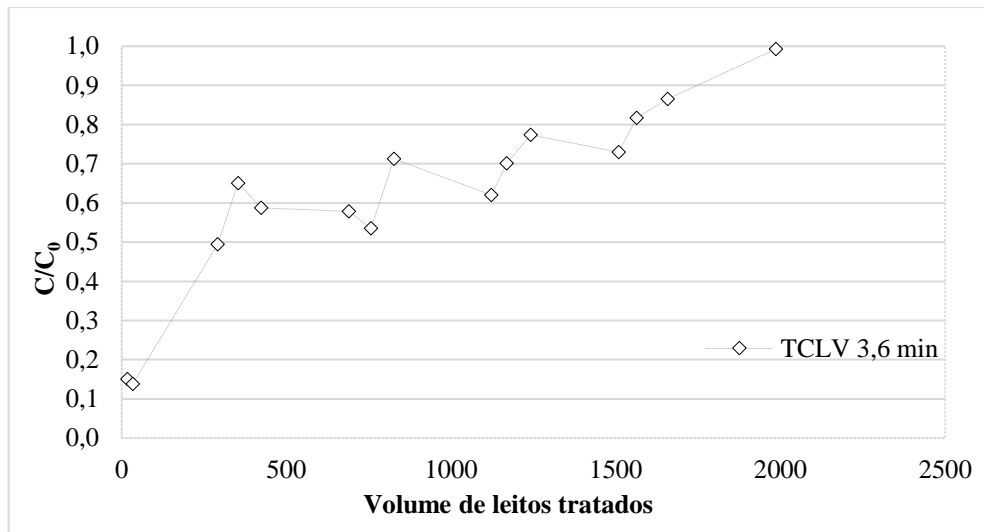


Figura 5.17 – Curva de ruptura para TCLV de 3,6 minutos.

Como havia sido observado nos ensaios sem ozônio, as frações iniciais C/C_0 de COD efluentes das colunas não foram iguais a zero em todos os TCLV estudados. A quantidade de material não adsorvível presentes na água de estudo para os ensaios foi de 26; 22; 30 e 16% para 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos de TCLV. As frações não adsorvíveis iniciais dos três primeiros TCLV foram superiores aos percentuais de 5 a 20% mencionados por CRITTENDEN *et al.*, (2012); EDZWALD, (2011); EPA (1996).

No TCLV de 3,6 minutos, o percentual de material não adsorvível esteve dentro da faixa citadas pelos autores. Isso pode ter ocorrido devido a ação do ozônio sobre a MON, uma vez que as frações de APM principalmente hidrofóbica, que são na sua maioria facilmente adsorvíveis em CAG, foram convertidas em compostos de BPM que não são facilmente adsorvíveis.

A tabela 5.9, mostra as relações de VLT e VT para os TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos para rupturas de 50, 75 e 90%, considerando o parâmetro COD em amostras com adição prévia de ozônio.

Tabela 5.9 – Relação de VLT e VT de diferentes rupturas para COD.

TCLV (min)	VLT ($\text{min} \cdot \text{min}^{-1}$)			VT (L)		
	50%	75%	90%	50%	75%	90%
0,9	800	1490	2750	4,6	8,5	15,6
1,8	430	1535	3400	4,8	17,5	38,0
2,7	510	1558	-	5,8	23,7	-
3,6	290	1220	1730	6,8	27,2	39,6

Houve diferenças nos números de VLT e VT das amostras submetidas ao ERCER com adição prévia de ozônio. Verifica-se que os VT para atingir 50, 75 e 90% de ruptura foram maiores para os ensaios com maior TCLV. Em relação ao VLT para atingir a ruptura de 50%, o TCLV de 0,9 minutos foi o que apresentou melhor desempenho (800 leitos), seguido de 510, 430 e 290 leitos para 2,7; 1,8 e 3,6 min, respectivamente.

No TCLV de 2,7 minutos, a curva de ruptura não atingiu a concentração C/C_0 de COD de 0,9 durante o período de funcionamento da coluna. Para atingir 90% de ruptura em um filtro real ou em escala piloto de 5; 10 e 20 min de TCLV, nas condições dos ERCER realizados, seriam necessários 10; 24 e 24 dias de funcionamento. Para 15 min de TCLV, seriam necessários 28 dias de funcionamento de um filtro em escala real ou piloto para atingir 80% de ruptura.

5.2.4. Curvas de ruptura para absorvância em UV₂₅₄ nm

A figura 5.18 mostra as curvas de ruptura para absorvância UV₂₅₄ em efluentes do ERCER com os TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos.

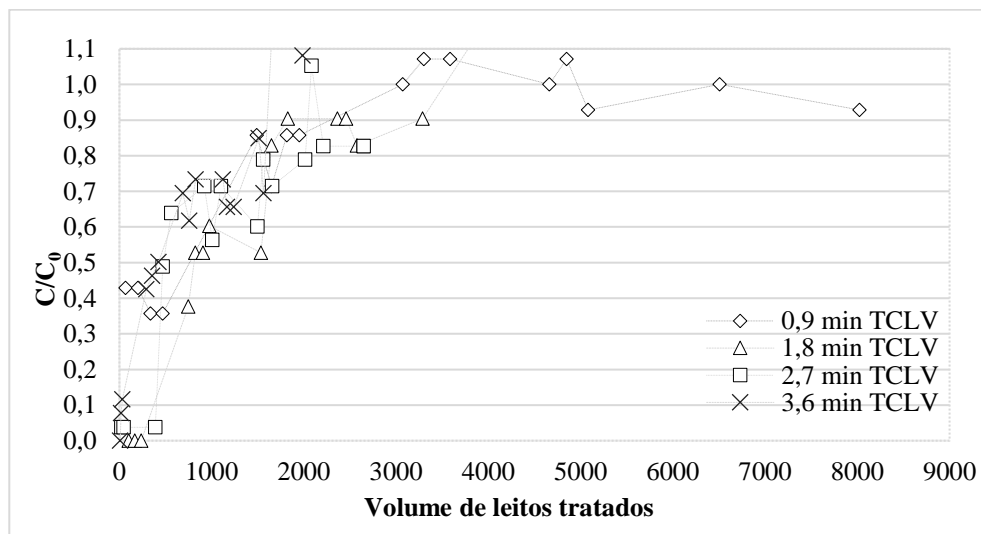


Figura 5.18 – Valores das curvas de ruptura para UV₂₅₄ nm em função dos volumes de leitos tratados.

As curvas de ruptura seguem o mesmo perfil que daquelas medidas para COD. Houve diferenças no número de VLT e, também volume de água tratados até a determinadas rupturas. A tabela 5.10, mostra o resumo dos resultados dos números de VLT até a ruptura para absorvância UV₂₅₄ nos ERCER para amostras que receberam ozônio.

Tabela 5.10 – Número de volumes de leitos tratados ($\text{min}\cdot\text{min}^{-1}$) até a dada ruptura

TCLV (min)	Ruptura	
	Imediata	inicial
0,9	34	202
1,8	17	235
2,7	11	45
3,6	8	17

A tabela 5.10, mostra que houve diferenças entre o número de VLT até determinada ruptura de UV_{254} para os TCLV estudados. Os percentuais de material não adsorvível nas saídas das colunas de ERCER, foram de 36; 0,0; 4 e 8%, respectivamente para os TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min conforme mostra a figura 5.18. A tabela 5.11, mostra as relações VLT e VT para rupturas dos efluentes das colunas ERCER para os TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos.

Tabela 5.11 – Relação de VLT e VT de diferentes rupturas para UV_{254} .

TCLV (min)	VLT ($\text{min}\cdot\text{min}^{-1}$)			VT (L)		
	50%	75%	90%	50%	75%	90%
0,9	800	1300	2250	4,6	7,2	12,8
1,8	800	1600	1825	9,4	18,8	20,7
2,7	400	1400	1800	6,8	24,0	30,8
3,6	423	1360	1620	9,7	31,0	36,8

Verifica-se que para atingir a 50% de ruptura, o número de VLT foi maior para o menor TCLV. Normalmente, o número de VLT, para um dado percentual de ruptura, diminui com o aumento do TCLV, mas isto não ocorreu para 3,6 min. Para 50% de ruptura, os volumes de afluente tratados foram 4,6; 9,4; 6,8 e 9,7 litros para TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos, respectivamente. Para 90% de ruptura os volumes tratados foram 12,8, 20,7, 30,8 e 36,8 litros, respectivamente para os TCLV 0,9, 1,8, 2,7 e 3,6 minutos.

5.2.5. AEUV em ensaios com pré-ozonização

A tabela 5.12, mostra os resultados para a AEUV nos ensaios em coluna ERCER realizados com adição prévia de ozônio, nela também estão apresentados os valores de AEUV encontrados em cada TCLV estudado em relação as rupturas de COD.

Tabela 5.12– Resultados da AEUV ($L\ mg.m^{-1}$) em diferentes rupturas

TCLV (min)	Ruptura					
	Imediata	Inicial	50%	75%	90%	Fim
0,9	1,94	1,79	1,27	1,13	1,32	1,10
1,8	1,61	0,0	0,66	0,83	1,19	1,13
2,7	0,21	0,15	2,26	1,61	-	1,74
3,6	0,0	0,87	1,46	1,97	2,05	1,85

Podemos observar pela tabela 5.12, que as AEUV nas rupturas imediatas dos efluentes das colunas ERCER de 0,9 e 1,8 min, com aplicação prévia de ozônio, foram maiores do que as AEUV afluentes respectivamente 1,19; 1,18 vs 1,94; 1,69 conforme a tabela 5.7. Para as colunas de 2,7 e 3,6 min, as AEUV efluentes foram menores do que as afluentes. À medida que o VLT aumenta, aumenta também o AEUV, sendo alcançados valores superiores às do afluente.

Essas diferenças podem ser devidas a aplicação do ozônio, uma vez que alterou as características iniciais da MOD medida como absorção de luz UV sem alterar o COD. O TCLV também pode ter influenciado, visto que para valores maiores de TCLV a AEUV foi menor.

Tanto as amostras iniciais usadas para os ensaios como para os efluentes das colunas ERCER, a AEUV menor que 3, apontando principalmente para a presença de material hidrofílico e de BPM. A aplicação de ozônio previamente a adsorção em CAG é benéfica, pois há redução da MON de APM, que está relacionada ao alto potencial de formação de SPD que são potencialmente cancerígenos.

5.3. Comparação entre as curvas de ruptura de COD sem e com a aplicação de ozônio

As figuras 5.19 a 5.22 mostram curvas de ruptura sobrepostas para COD para ERCER realizados com e sem a aplicação prévia de ozônio. Os resultados foram separados segundo os TCLV para que se possa analisar os efeitos da aplicação de ozônio como pré-oxidante na remoção do MOD medida como COD.

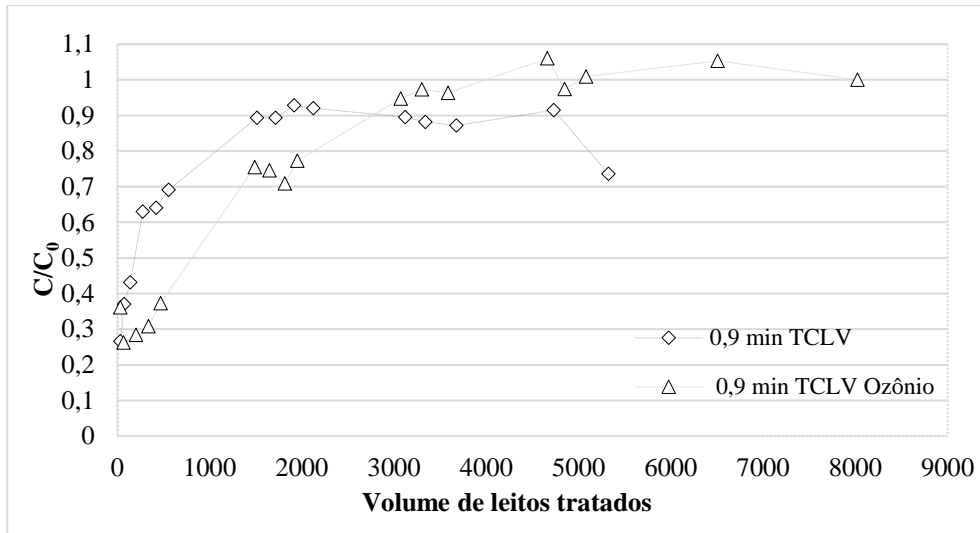


Figura 5.19 - Curvas comparativas de frações removidos de COD sem e com aplicação de ozônio para TCLV 0,9 minutos;

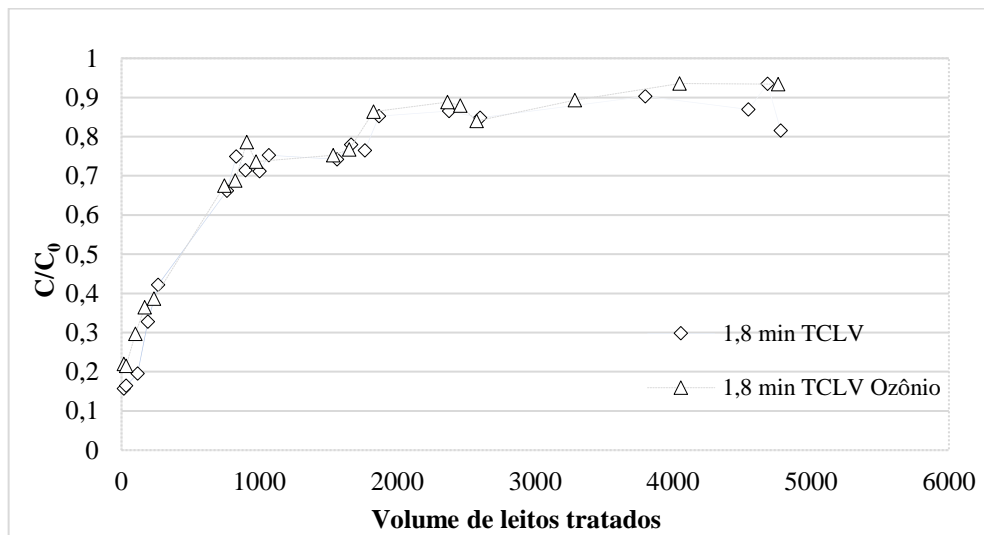


Figura 5.20 - Curvas comparativas de frações removidos de COD sem e com aplicação de ozônio para TCLV 1,8 minutos;

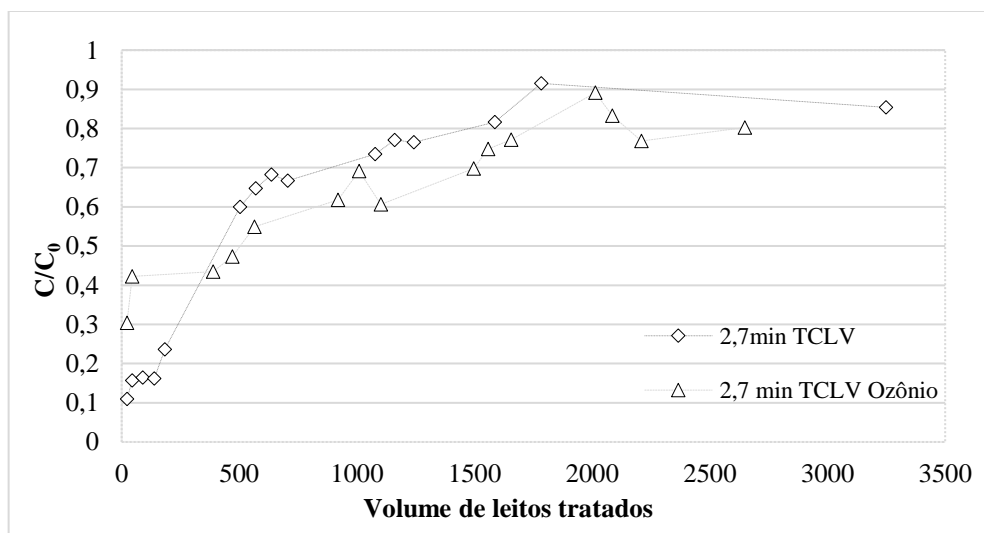


Figura 5.21 - Curvas comparativas de frações removidos de COD sem e com aplicação de ozônio para TCLV 2,7 minutos;

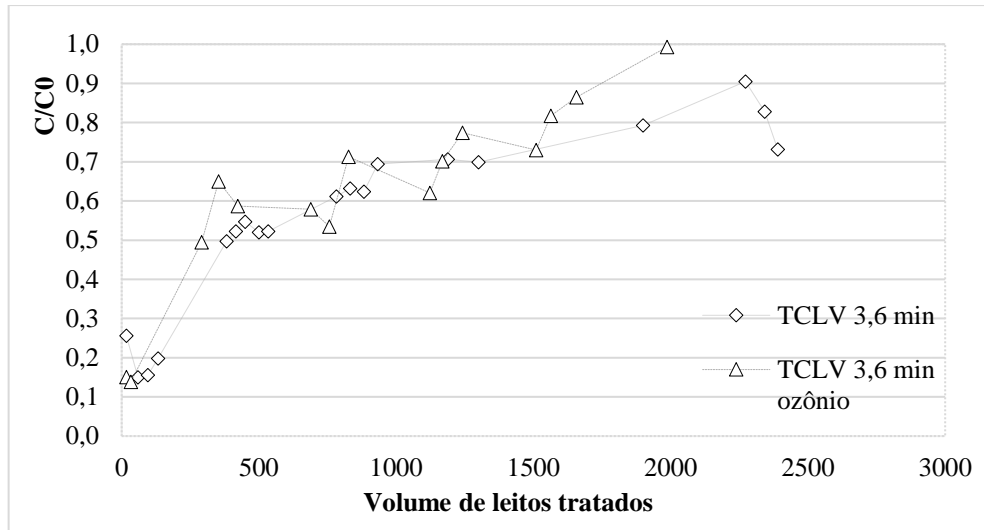


Figura 5.22 - Curvas comparativas de frações removidas de COD sem e com aplicação de ozônio para TCLV 3,6 minutos.

Observa-se que as curvas de ruptura para os ERCER com e sem adição prévia de ozônio tem comportamento similar.

0,9 minutos de TCLV: Houve diferenças nos números de VLT e volumes de água até a uma dada ruptura. O número de VLT foi maior para os ensaios que receberam a adição de ozônio, 800; 1490 e 2750 leitos contra 190; 800 e 1600 leitos para, respectivamente 50; 75 e 90% de ruptura. Conseqüentemente, os volumes de afluente tratados foram também maiores quando comparado com as amostras que não receberam ozônio. Houve um incremento de 3,5; 3,9 e 8,2 litros para alcançar 50; 75 e 90 % de ruptura. Neste caso, a aplicação de ozônio teve um impacto favorável na produção de efluente tratado.

1,8 minutos de TCLV: As características das duas curvas de ruptura mostradas na Figura 5.20 indicam que não houve diferenças significativas nos volumes de leitos tratados para as rupturas de 50, 75 e 90%.

2,7 minutos de TCLV: Houve diferença no percentual de material orgânico não adsorvível no início do funcionamento, respectivamente 16% e 30% para os efluentes sem e com aplicação de ozônio. As curvas de ruptura foram bastante próximas. Entretanto, para 75% da fração C/C_0 , o VLT do afluente que recebeu ozônio foi 42% maior do que a que não recebeu aplicação de ozônio (1558 vs 1100 leitos).

3,6 minutos de TCLV: As curvas de ruptura foram bastante próximas até a fração C/C_0 de 0,80. A partir daí houve a separação das curvas, mas é difícil associar algum significado nisto, podendo ser apenas a sensibilidade dos testes de COD.

5.3.1. Taxa de Transferência Específica e Taxa de Uso do Carvão

A maneira mais comum de quantificar a adsorção de contaminantes em CAG é através da taxa de transferência específica (TTE - m^3 tratado por kg de CAG usado) e da taxa de uso de CAG (TUC - kg de CAG usado por m^3 tratado) até uma dada ruptura (CRITTENDEN et al., 2012; EDZWALD, 2011). A TTE e o TUC são métricas para avaliar o desempenho do CAG na remoção de contaminantes. Geralmente são estabelecidas concentrações limites para dado contaminante, sendo os valores encontrados de TTE e TUC.

Em águas de abastecimento, não são estabelecidas concentrações limites para COD, contudo valores mais altos favorecem a formação indesejável de subprodutos da desinfecção. Uma maneira de reduzir os riscos de formação de SPD é através da remoção da matéria orgânica natural, medida em termos de COD, previamente a desinfecção.

Os autores BENJAMIN; LAWLER, (2013); METCALF; EDDY, (2016) mencionam que, quando a fração da concentração de COD normalizada (C/C_0) atingir 95%, foi esgotada toda a capacidade de adsorção do CAG. Contudo, dependendo do contaminante, a coluna de adsorção deve parar sua operação com frações C/C_0 tão baixas quanto 0,05 ou 0,10.

Para o presente estudo, a ruptura C/C_0 estabelecida como limite para funcionamento e servir como base para estimar a operação de colunas de CAG em escala real ou piloto foi a 50%. A tabela 5.13, mostra o resumo dos resultados para TTE e TUC nos ERCER feitos com e sem aplicação prévia de ozônio.

Tabela 5.13 - Resultados da TTE e TUC para as análises com e sem adição prévia de ozônio até uma dada ruptura.

Tipo de Ruptura	Sem ozônio				Com ozônio			
	C/C0	VT (mL)	TTE (m ³ kg ⁻¹)	TUC (kgm ⁻³)	C/C0	VT (mL)	TTE (m ³ kg ⁻¹)	TUC (kgm ⁻³)
TCLV 0,9 min								
Imediata	0,27	192	0,06	16,3	0,26	384	0,12	8,11
Inicial	0,27	192	0,06	16,3	0,26	384	0,12	8,11
50%	0,50	1100	0,35	2,83	0,50	4600	1,48	0,68
75%	0,75	4600	1,48	0,68	0,75	8512	2,73	0,37
90%	0,90	9800	3,15	0,32	0,90	15600	5,01	0,20
Fim	0,73	30400	9,76	0,10	1,08	53984	17,33	0,06
TCLV 1,8 minutos								
Imediata	0,16	192	0,03	32,4	0,22	384	0,06	16,23
Inicial	0,16	384	0,06	16,23	0,22	384	0,06	16,23
50%	0,50	4850	0,78	1,28	0,50	4800	0,77	1,30
75%	0,75	9504	1,53	0,66	0,75	17536	2,81	0,36
90%	0,90	42000	6,74	0,15	0,90	38000	6,10	0,16
Fim	0,73	54592	8,76	0,11	0,93	54368	8,73	0,11
TCLV 2,7 minutos								
Imediata	0,11	384	0,04	25,88	0,30	384	0,04	24,40
Inicial	0,16	2368	0,24	4,19	0,30	384	0,04	24,34
50%	0,50	6600	0,67	1,50	0,50	8800	0,94	1,06
75%	0,75	18200	1,84	0,54	0,75	26688	2,86	0,35
90%	0,90	30000	3,03	0,33	-	-	-	-
Fim	0,85	55648	5,62	0,18	0,80	45376	4,85	0,21
TCLV 3,6 minutos								
Imediata	0,26	384	0,03	32,45	0,15	384	0,03	32,54
Inicial	0,15	1344	0,11	9,27	0,14	768	0,06	16,23
50%	0,50	8736	0,70	1,43	0,50	6800	0,55	1,83
75%	0,75	36800	2,95	0,34	0,75	27600	2,21	0,45
90%	0,90	51904	4,17	0,24	0,90	39600	3,18	0,31
Fim	0,73	54592	4,38	0,23	0,99	45376	3,64	0,27

Como pode-se ver na tabela 5.13, o volume de água tratado, as taxas de transferência específicas e as taxas de uso de CAG apresentaram variações pela adição ou não de ozônio e pela diferença de TCLV até a uma ruptura específica.

No TCLV de 0,9 min, para alcançar 50% de ruptura, a TTE foi maior para o filtro que recebeu ozônio 1,48 m³ de água tratada por kg de CAG usado contra 0,35 m³ de água tratada por kg de CAG usado do ERCER que não recebeu ozônio. Da mesma forma, o volume de água tratada com ozônio foi 76 % maior.

Para 1,8 minutos de TCLV, as TTE e as TUC não apresentaram diferenças significativas para os ensaios realizados com e sem a aplicação prévia de ozônio até atingir 50% de ruptura. Porém, a TUC foi menor para o ensaio com adição prévia de ozônio quando a ruptura atingiu 75% (0,36 kg de CAG usado por m³ de água tratada) contra 0,66 kg de CAG usado por m³ de água tratada da coluna que não recebeu ozônio.

Para 2,7 min de TCLV, a TTE até atingir 50% de ruptura foi maior para o ensaio que recebeu ozônio, 0,94 m³ de água tratada por kg de CAG usado, resultando em baixas TUC, contra 0,67 m³ por kg de CAG usado do ensaio sem ozônio. O volume tratado foi igualmente maior para o ensaio que recebeu ozônio.

Para 3,6 minutos de TCLV, as TTE até atingir 50% de ruptura foram maiores para os ERCER que não recebeu ozônio, respectivamente 0,70 m³ de água tratada por kg de CAG usado 0,55 m³ de água tratada por kg de CAG usados. As TUC também foram maiores para ambos ensaios. EDZWALD (2011) relatou que a TUC de leitos do CAG com TCLV longos pode se tornar maior do que o dos leitos de CAG com TCLV curtos, no entanto, essa tendência está relacionada à baixa adsorbabilidade da MON em relação aos micropoluentes.

Os ERCER que apresentaram melhor desempenho em termos de TTE e TUC até atingir 50% de ruptura foram os TCLV de 1,8 e 2,7 minutos, sendo o ERCER com o TCLV de 2,7 minutos e aplicação prévia de ozônio o que apresentou baixa TUC e um volume tratado relativamente maior 1,06 kg de CAG usado por m³ de água tratado e 8,8 L de água tratada até a ruptura.

As TTE e TUC encontradas nos ensaios realizados, foram menores do que as descritas por EDZWALD, (2011); CRITTENDEN *et al.*, (2012); VOLTAN (2014); METCALF; EDDY, (2015). É possível que essas diferenças se devam ao tipo de contaminante medido. Enquanto esses experimentos foram realizados utilizando uma medida agregada de matéria orgânica (COD), os autores citados desenvolveram os seus testes ERCER para a remoção de compostos orgânicos específicos.

A aplicação de ozônio no afluente (água filtrada da ETA) só foi mensurável para o TCLV de 0,9 minutos. Nos demais TCLV, as curvas foram muito próximas. A hipótese que se faz, é que o efeito da aplicação de ozônio previamente a adsorção só ocorre depois de condições biológicas específicas (crescimento de microrganismos e desenvolvimento de biofilmes) serem estabelecidas. Segundo CRITTENDEN *et al.*, (2012), isto é uma desvantagem do método ERCER visto que impossibilita verificar a influência da degradação biológica pelo curto período de ensaio. Desta maneira, a remoção de contaminantes orgânicos em filtros CAG em

escala piloto e plantas de tratamento em escala real podem ser superiores àqueles obtidos em testes ERCER se houver crescimento de biofilmes na superfície dos carvões.

A figura 5.23, mostra como diferentes processos competitivos que ocorrem simultaneamente em uma coluna de adsorção podem contribuir para a que sejam alcançadas remoções de contaminantes.

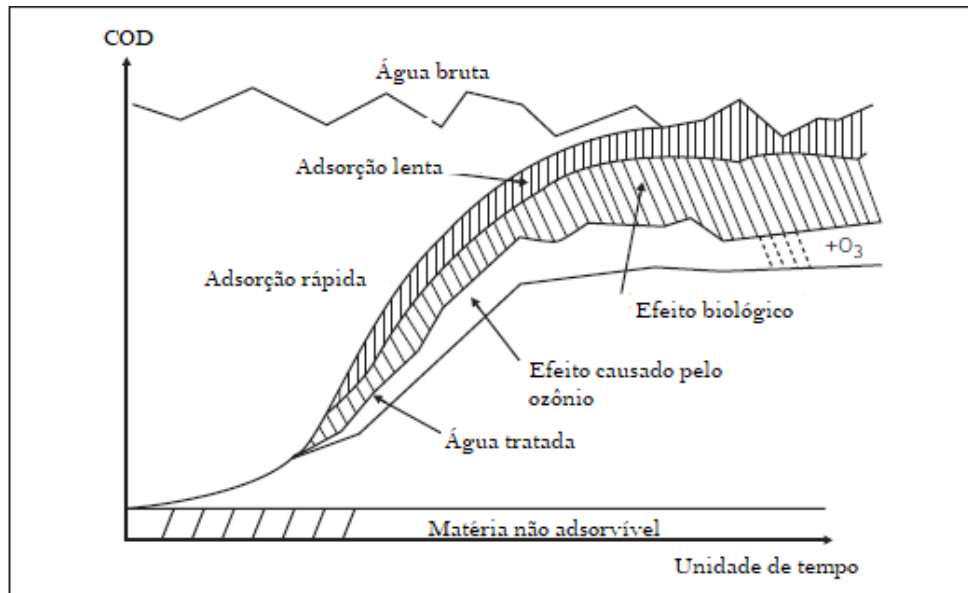


Figura 5.23 - Processos para a remoção de COD em filtro de CAG.

Fonte : Adaptado de AEPPLI; DYER-SMITH, (1996).

Para filtros de CAG em escala real e/ou piloto, os volumes de água a serem tratados até atingir 50% de ruptura, tanto para ensaios com e sem a aplicação prévia de ozônio seriam diferentes, mas as TTE e TUC seriam as mesmas se fossem mantidas constantes às condições hidráulicas (vazão e TAS) e o TCLV. Analisando os resultados obtidos durante os ERCER realizados, constatou-se que o uso de TCLV maiores que 1,8 minutos correspondentes a 10 minutos em escala real e/ou piloto resultaram em melhores TUC, VLT e volumes de água tratados maiores.

Para fins de aplicação prática dos resultados da pesquisa, o TCLV a selecionar para aplicação em um sistema de tratamento para a remoção da MON seria o ERCER de 2,7 minutos, que corresponde a um sistema em escala real com TCLV de 15 minutos. Este TCLV apresentou melhores resultados em termos de TUC, TTE e volume de água tratado. O TCLV de 15 minutos fará com que o sistema produza maior volume de água, prolongando a vida útil do sistema e, reduzindo os custos de operação e manutenção.

5.4. Frações da matéria orgânica

5.4.1. Frações da matéria orgânica para ensaios sem adição de ozônio

A tabela 5.14, mostra os resultados de COD e absorvância em UV_{254} das amostras iniciais (água filtrada da ETA) e da água tratada (filtrada em CAG) com TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos, compostas pela amostra inicial, COD retida e efluentes das resinas DAX-8, XAD-4 e IRA 958. A amostra 1 foi utilizada como fonte de alimentação às colunas ERCER de 0,9 e 2,7 minutos e a amostra 2 às colunas de 1,8 e 3,6 minutos respectivamente.

Tabela 5.14 – Resultados das análises de COD (mgL^{-1}) e UV_{254} (cm^{-1}) das amostras submetidas ao fracionamento rápido

Amostra		Amostra inicial	DAX-8		XAD-4		IRA-958		Concentração retida total
			Retida	Efluente	Retida	Efluente	Retida	Efluente	
Amostra 1	COD	1,729	0,748	0,981	0,400	0,581	0,386	0,195	1,534
	UV	0,044	0,030	0,014	0,006	0,008	0,004	0,004	0,040
Amostra 2	COD	1,101	0,374	0,727	0,325	0,402	0,095	0,307	0,794
	UV	0,030	0,019	0,011	0,010	0,001	0,001	0,0	0,030
0,9 min	COD	1,433	0,559	0,834	0,347	0,487	0,255	0,232	1,161
	TCLV UV	0,040	0,024	0,016	0,008	0,008	0,005	0,003	0,037
1,8 min	COD	0,925	0,368	0,557	0,108	0,449	0,162	0,287	0,857
	TCLV UV	0,021	0,012	0,009	0,006	0,003	0,002	0,001	0,020
2,7 min	COD	1,092	0,436	0,656	0,148	0,508	0,107	0,401	0,691
	TCLV UV	0,028	0,018	0,01	0,006	0,004	0,001	0,003	0,025
3,6 min	COD	0,838	0,065	0,773	0,168	0,605	0,381	0,224	0,614
	TCLV UV	0,016	0,016	0,008	0,006	0,002	0,001	0,001	0,015

As concentrações da MOD medidas como COD e absorvância em UV_{254} reduzem-se à medida que as amostras passam pelas colunas contendo as resinas (DAX-8, XAD-4 e IRA-958). Na tabela, são também mostradas as quantidades de COD e absorvância em UV que foram retidos pelas três resinas. A soma do que foi retida mais o efluente da última resina é igual a concentração de COD e valores de UV das amostras iniciais. Esse fato foi descrito por CHOW; FABRIS; DRIKAS, (2004); MATILAINEN *et al.*, (2011); SILLANPÄÄ, (2015) e HILLEBRAND (2018), que associaram a redução da concentração da MOD à retenção por parte das resinas da fração compatível (isolamento).

Pela tabela, pode-se também observar que a absorvância em UV é que apresenta maior redução à medida que as amostras são submetidas ao processo. As características das amostras 1 e 2 diferem entre si em termos de concentração de COD e absorvância em UV, com reflexos nos efluentes das colunas ERCER. A amostra 1, passou de concentração $1,729 mgL^{-1}$ COD para

0,195 mgL⁻¹ COD no efluente da coluna IRA-958. A concentração inicial da amostra 2, 1,101 mgL⁻¹ COD foi reduzida para 0,307 mgL⁻¹ COD no efluente da resina IRA-958.

A absorvância em UV da amostra 1 passou de 0,044 cm⁻¹ para 0,004 cm⁻¹ no efluente da resina. Na amostra 2, o valor de absorvância em UV₂₅₄ passou de 0,030 cm⁻¹ para 0.0 cm⁻¹ no efluente da coluna com a resina. Estes valores representam retenções de 91% par1 e de 100% para amostra 2. Para os efluentes das colunas ERCER, os percentuais das amostras não retidas em nenhuma das resinas foram de 7,5; 5; 11 e 6% para 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min de TCLV para UV respectivamente.

A retenção de COD nas colunas de fracionamento rápido foi também menor quando comparada a da UV. Para os efluentes das colunas ERCER, os percentuais das amostras não retidas em nenhuma das resinas foram de 16; 31; 37 e 27% para 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min de TCLV respectivamente.

Na figura 5.24 estão apresentados os resultados das concentrações de COD medidas nas frações de AMH, ALH, MHC e MHN medidas no fracionamento. Esses valores foram obtidos com aplicação das equações 4.3 a 4.6.

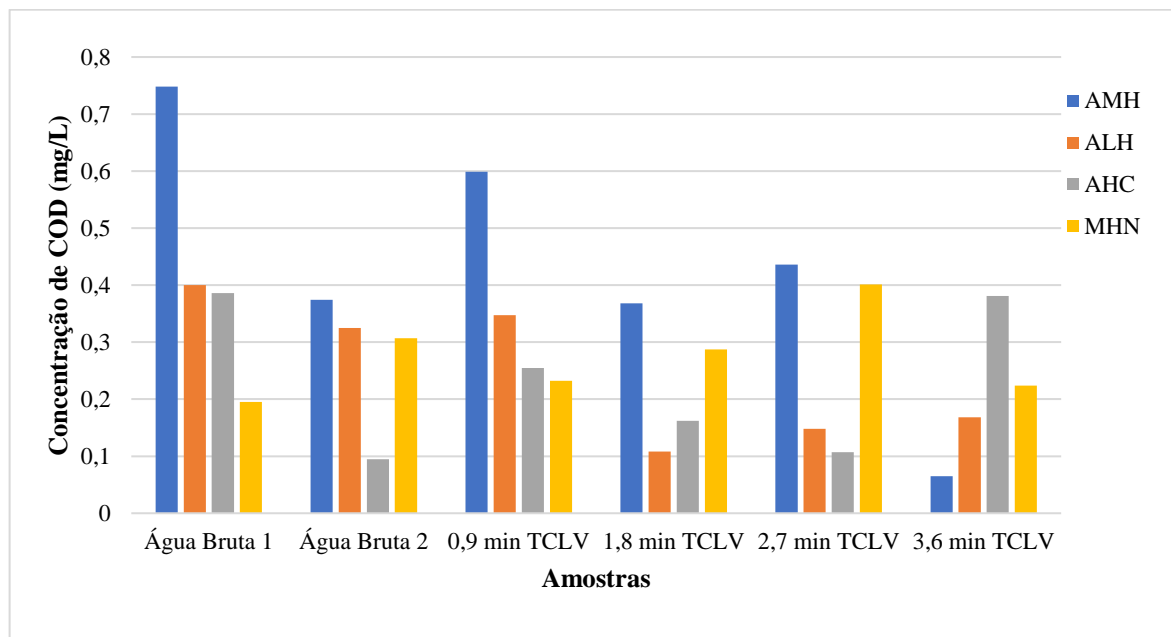


Figura 5.24 – Frações de MOD das amostras 1; 2 e efluentes do ERCER nos TCLV estudados.

Como pode-se observar na figura 5.24, as frações da MOD apresentaram características diferentes, tanto para as águas filtradas da ETA, como para a adsorção em diferentes TCLV. A amostra 1, que foi a usada nos ensaios com 0,9 e 2,7 min. Observa-se uma tendência em que as contribuições das frações são: AMH > ALH > MHC > MHN. Porém, no TCLV de 2,7 min, a

fração MHN foi maior que ALH e MHC. AMH é formada principalmente por ácidos húmicos, de longa cadeia molecular. Isso significa que a água filtrada em areia da ETA apresenta compostos húmicos e fúlvicos.

A amostra 2 foi usada nos testes com TCLV de 1,8 e 3,6 min. Houve muita variabilidade nos resultados, sendo difícil observar tendências. Entretanto, chama a atenção a predominância do MHC para TCLV de 3,6 min, o que não ocorreu em nenhum dos outros ensaios. Para a amostra 2, as frações AMH, ALH e MHN compuseram 91% da MOD presente, apresentando a sequência AMH>ALH>MHN>MHC. No efluente da coluna ERCER de 1,8 minutos de TCLV, a sequência alterou-se para AMH>MHN>MHC>ALH. Esta sequência novamente alterou-se para TCLV de 3,6 min, com predominância das frações MHC e MHN.

Os resultados indicam uma dificuldade em encontrar um padrão para o comportamento destas frações face a variabilidade medida. As concentrações de COD medidas nas frações são muito baixas, da ordem de 0,3 a 0,4 mgL⁻¹, o que talvez tenha contribuído para esta variabilidade. Fica demonstrado, contudo, que há alterações nas frações de MOD presentes nas amostras iniciais quando submetidas a filtração em CAG.

As figuras 5.25 e 5.26 mostram os resultados da composição das frações AMH, ALH, MHC e MHN das amostras, para amostra 1 e 2 e efluentes das colunas ERCER de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min TCLV.

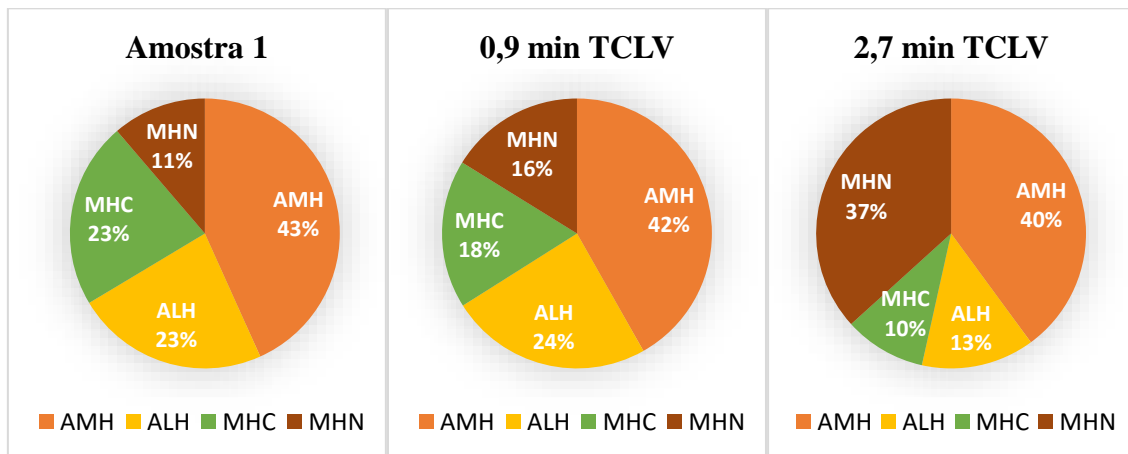


Figura 5.25 – Composição das frações da MOD para amostra 1 e efluentes das colunas de 0,9 e 2,7 min TCLV;

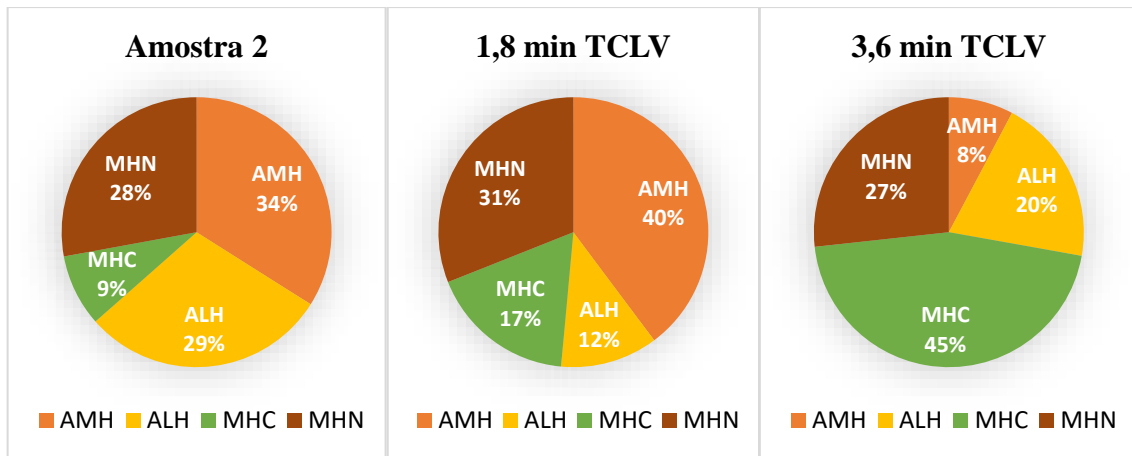


Figura 5.26– Composição das frações da MOD para amostra 2 e efluentes das colunas de 1,8 e 3,6 min TCLV.

Pode-se constatar, através das figuras 5.24 e 5.25, que a passagem das amostras 1 e 2 em colunas de ERCER contendo CAG com diferentes TCLV, provoca alterações na proporção das frações iniciais de MOD. Para a amostra 1 e TCLV de 0,9 e 2,7 minutos, a fração AMH manteve-se constante. A fração ALH manteve-se constante para o ERCER de 0,9 minutos, mas reduziu 10 pontos percentuais para o ERCER de 2,7 minutos. O mesmo ocorreu com a fração MHC que teve uma redução de 5 e 13 pontos percentuais para 0,9 e 2,7 minutos de TCLV respectivamente. Já a fração MHN apresentou um aumento de 5% e 26 % para 0,9 e 2,7 minutos de TCLV respectivamente.

Para a amostra 2, a fração AMH aumentou de 34 para 40% ao passar pela coluna ERCER de 1,8 minutos de TCLV. Contudo, essa fração foi reduzida para 8% quando o TCLV foi aumentado para 3,6 minutos. A fração ALH apresentou redução da amostra 2 (29%) para o ERCER com o TCLV de 1,8 minutos (12%). Entretanto essa fração subiu para 20% no efluente da coluna de 3,6 minutos de TCLV. A concentração da fração MHC aumentou de 9% para 17 % no efluente da coluna com o TCLV de 1,8 minutos. Para o ERCER de 3,6 minutos o MHC compôs a maior fração da MOD do efluente da coluna (45%). As contribuições das frações MHN mantiveram-se aproximadamente constante em relação a amostra 2. Isso pode ter acontecido devido a ação do CAG, pois ele adsorveu as frações de MOD com maior afinidade.

5.4.1. Frações da matéria orgânica para ensaios com adição de ozônio

A tabela 5.15 apresenta os resultados do COD e absorvância em UV₂₅₄ das amostras filtrada em areia da ETA, água ozonizada e da água tratada (filtrada em CAG) com TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 minutos, compostas pela amostra original e efluentes das resinas DAX-8, XAD-4 e IRA 958.

Tabela 5.15– Resultados das análises de COD e absorvância em UV₂₅₄ das amostras submetidas ao fracionamento rápido com adição prévia de ozônio.

Amostra	Amostra inicial	DAX-8		XAD-4		IRA-958		Concentração retida total	
		Retida	Efluente	Retida	Efluente	Retida	Efluente		
Amostra 3	COD	1,052	0,427	0,625	0,018	0,607	0,411	0,196	0,856
	UV	0,023	0,015	0,008	0,005	0,003	0,002	0,001	0,020
Amostra 4	COD	1,574	0,626	0,948	0,406	0,542	0,237	0,305	1,269
	UV	0,041	0,029	0,012	0,011	0,001	0,001	0,0	0,041
Amostra 0,9 min TCLV	COD	1,195	0,2279	0,967	0,3585	0,609	0,4956	0,113	1,082
	UV	0,012	0,005	0,007	0,004	0,003	0	0,003	0,009
Amostra 1,8 min TCLV	COD	1,164	0,3203	0,844	0,014	0,830	0,5495	0,281	0,8834
	UV	0,012	0,006	0,006	0,002	0,004	0,002	0,002	0,01
Amostra 2,7 min TCLV	COD	1,537	0,5612	0,9758	0,3178	0,658	0,4257	0,2323	1,3047
	UV	0,019	0,011	0,008	0,003	0,005	0,005	0	0,019
Amostra 3,6 min TCLV	COD	1,576	0,388	1,188	0,3884	0,7996	0,4753	0,3243	1,2517
	UV	0,018	0,01	0,008	0,004	0,004	0,003	0,001	0,017
0,9 min TCLV	COD	0,967	*	0,968	*	2,154	*	1,54	*
	UV	0,009	0,001	0,008	0,005	0,003	*	0,012	*
1,8 min TCLV	COD	0,921	*	1,161	*	3,249	*	1,779	*
	UV	0,01	0,005	0,005	0,002	0,003	*	0,012	*
2,7 min TCLV	COD	0,640	*	0,546	*	0,72	*	2,052	*
	UV	0,015	0,005	0,010	0,001	0,009	0,003	0,006	0,009
3,6 min TCLV	COD	1,145	*	0,770	*	0,923	*	0,344	*
	UV	0,015	0,007	0,008	0,001	0,009	0,001	0,008	0,009

*-resultados não coerentes ao método adotado

Pode-se observar pela tabela que a passagem das amostras pelas resinas resultou em redução das concentrações de COD e de absorvância em UV efluentes tanto para bem como para a ozonizada afluentes as colunas ERCER. Já a passagem da água ozonizada e filtrada em colunas ERCER com os TCLV de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min levou a resultados duvidosos tanto para COD quanto para UV, uma vez que as concentrações dos efluentes das colunas contendo as resinas foram, na maioria das vezes superiores, às concentrações afluentes, o que não havia sido observado nos ensaios sem ozônio. Uma hipótese é que tenha havido contaminação do efluente pela própria resina. Como descrito na metodologia, no preparo das mesmas são usadas soluções de metanol e acetona que são compostos orgânicos. Estes compostos são lavados por água deionizada após sua aplicação, mas não se descarta que tenham ficado retidos e depois liberados durante os ensaios.

Devido a essa possível contaminação, a discussão de resultados para os ensaios com aplicação prévia de ozônio será restrita apenas para as amostras 3, 4 e amostras ozonizadas afluentes as colunas ERCER, onde não foram observadas concentrações na saída das colunas com resinas maiores que as concentrações entrando.

A figura 5.27 apresenta os resultados das concentrações de COD medidas nas frações de AMH, ALH, MHC e MHN no procedimento de fracionamento rápido para amostras de água filtradas em areia da ETA e ozonizada.

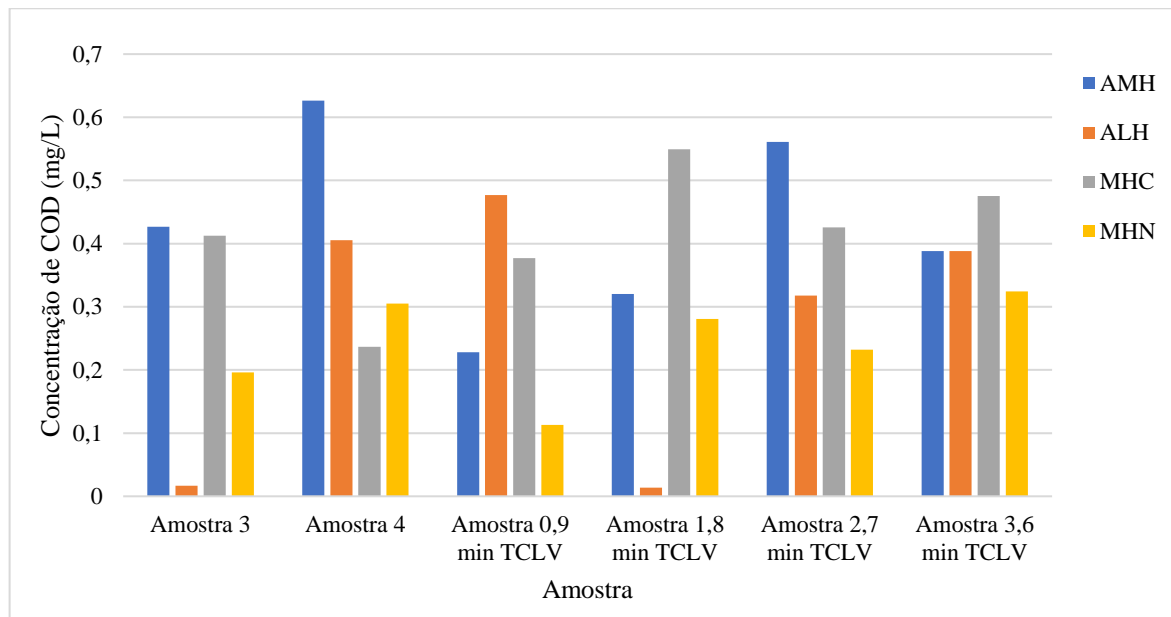


Figura 5.27 – Frações de MOD das amostras 3 e 4 e amostras de água ozonizada.

Os resultados mostrados na figura 5.27 indicam que as concentrações das frações de MOD são diferentes tanto para a amostras de água filtradas sem ozônio quanto para a que foi ozonizada. A amostra 3 apresentou concentrações de AMH, ALH, MHC e MHN de $0,427 \text{ mgL}^{-1}$, $0,017$; $0,413$ e $0,196 \text{ mgL}^{-1}$, respectivamente. A amostra 4 apresentou $0,626$; $0,406$; $0,237$ e $0,305 \text{ mgL}^{-1}$ de COD para as respectivas frações AMH, ALH, MHC e MHN.

As amostras descritas como amostra 0,9 min TCLV e amostra 1,8 min TCLV correspondiam aos afluentes das colunas ERCER de 0,9 e 1,8 min após a adição de ozônio na amostra 3, enquanto que a amostra 2,7 min TCLV e amostra 3,6 min TCLV eram os afluentes das colunas ERCER de 2,7 e 3,6 min após a adição de ozônio na amostra 4.

O que se observou foi a redução da fração AMH nos afluentes das colunas de 0,9 e 1,8 min TCLV após a adição de ozônio na amostra 3. A fração ALH aumentou significativamente no afluente da coluna de 0,9 min. Na amostra 4, que foi também ozonizada, houve redução da

AMH e aumento da MHC para os afluentes das colunas de 2,7 e 3,6 minutos de TCLV. Uma constatação comum a todas os ensaios é a redução da fração AMH após a passagem pelas colunas ERCER. As figuras 5.28 a 5.29 mostram os resultados da composição das frações AMH, ALH, MHC e MHN das amostras, para as amostras 3; 4 e água ozonizada afluentes as colunas ERCER de 0,9; 1,8; 2,7 e 3,6 min.

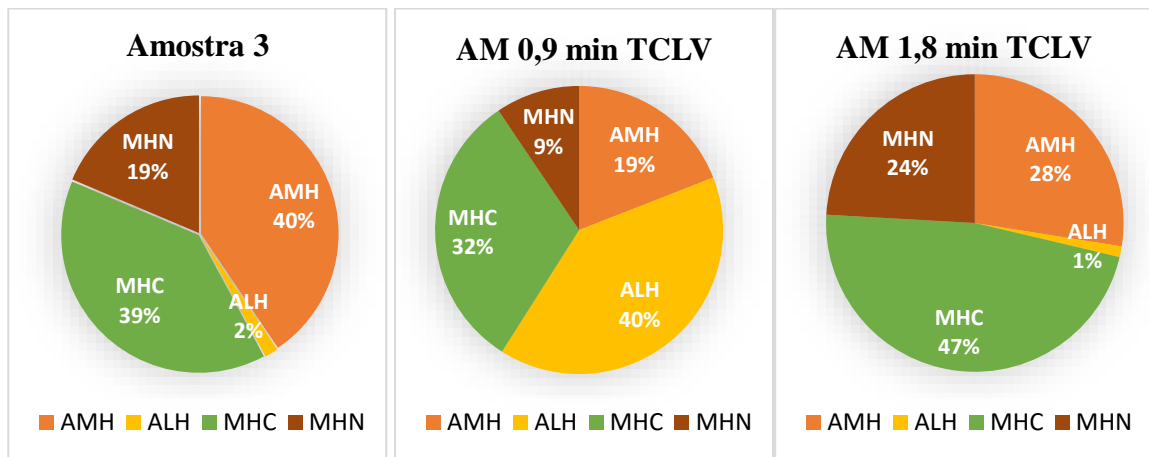


Figura 5.28 – Composição das frações da MOD para amostra 3 e afluentes das colunas de 0,9 e 1,8 minutos de TCLV.

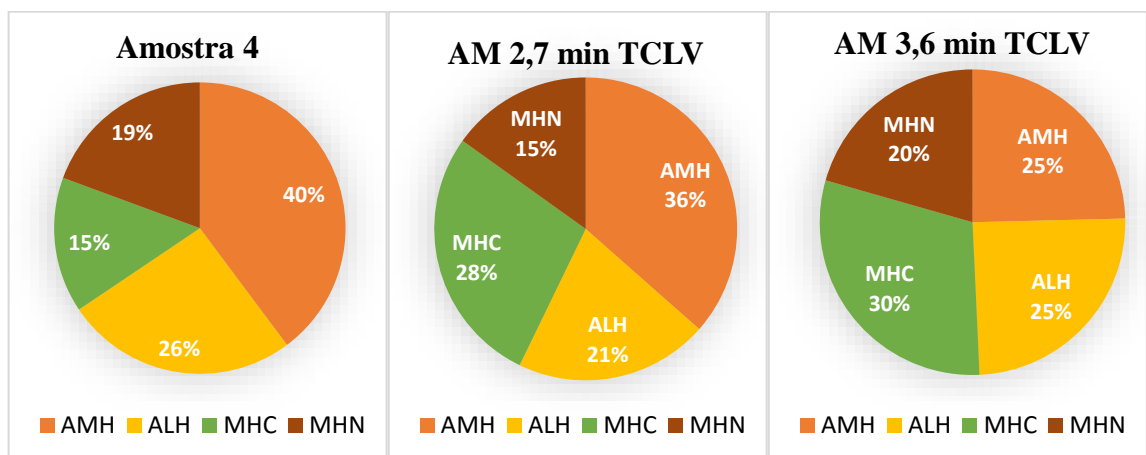


Figura 5.29 – Composição das frações da MOD para amostra 4 e afluentes das colunas de 2,7 e 3,6 minutos de TCLV.

AM = amostra de água ozonizadas afluente as colunas ERCER.

A aplicação de ozônio nas amostras iniciais provocou alterações nas frações que compõem a matéria orgânica dissolvida. MOLNAR et al., (2013) e SILLANPÄÄ, (2015) consideram que a aplicação de ozônio na água traz vantagens, como a oxidação parcial da fração de ácidos húmicos e fúlvicos e aumento da quantidade da MON de caráter hidrofílico e de baixo peso molecular, favorecendo a biodegradação. A ozonização ocasiona uma redução na concentração de COD na fração hidrofóbica (AMH), diminuindo o potencial de formação dos THM.

6. CONCLUSÕES

Este estudo avaliou a remoção do carbono orgânico dissolvido em águas de abastecimento filtradas, sem e com pré-ozonização, em carvão ativado granular utilizando o método de Ensaio Rápido em Colunas de Escala Reduzida (ERCER). Foram feitas quatro coletas de amostra na saída dos filtros de areia da ETA Moinhos de Vento em Porto Alegre e realizados oito ERCER, dos quais quatro sem aplicação prévia de ozônio e o restante com aplicação prévia de ozônio.

As curvas de ruptura (transpasse) para os ensaios sem aplicação prévia de ozônio comportaram-se de forma semelhante aos ensaios com a aplicação prévia de ozônio, caracterizando-se por apresentarem concentrações normalizadas inicialmente baixas, mas sempre superiores a zero. Na sequência, apresentaram um rápido crescimento da concentração em relação ao aumento do número de VLT, até atingirem um estágio em que as concentrações efluentes de COD permaneceram aproximadamente constantes.

O aumento do TCLV ocasionou uma elevação no número de VLT e consequente aumento no volume de água. O volume de água tratado, as taxas de transferência específicas e as taxas de uso de CAG apresentaram variações pela adição ou não de ozônio e pela diferença de TCLV até uma ruptura específica. Os ERCER que apresentaram melhor desempenho, em termos de TTE e TUC até atingir 50% de ruptura, foram os TCLV de 1,8 e 2,7 minutos. O ensaio ERCER com o TCLV de 2,7 minutos e aplicação prévia de ozônio apresentou baixa TUC e um volume tratado relativamente maior, respectivamente, 1,06 kg de CAG usado por m³ de água tratado e 8,8 L de água tratada.

Analisando os resultados obtidos durante os ERCER realizados, constatou-se que o uso de TCLV maiores que 1,8 minutos, correspondentes a 10 minutos em escala real e/ou piloto, resultou em melhores TUC, VLT, com maiores volumes de água tratados. As TTE e TUC encontradas, tanto para os ensaios sem adição prévia de ozônio como com adição, foram menores que as descritas em literatura. Talvez essas diferenças possam ser atribuídas ao tipo de contaminante medido (COD) e, também as características das amostras iniciais, pois foram diferentes.

O impacto da aplicação de ozônio no afluente (água filtrada da ETA) só foi mensurável para os TCLV de 0,9 e 2,7 minutos. Nos demais TCLV, as curvas foram muito próximas. A hipótese que se faz é que o efeito da aplicação de ozônio previamente à adsorção em CAG só ocorre depois do desenvolvimento de condições biológicas específicas (crescimento de microrganismos e desenvolvimento de biofilmes).

A AEUV da água tratada foi menor que das amostras de água iniciais do ERCER, crescendo com o aumento do VLT. Para os ensaios realizados sem adição prévia de ozônio a redução de AEUV foi crescente com o aumento do TCLV, sendo que a composição da MOD também foi determinante. A AEUV das amostras ozonizadas e dos efluentes das colunas ERCER foi menor do que a das amostras iniciais, sendo as diferenças possivelmente explicadas pela ação do ozônio sobre a concentração da MOD medida como absorvância em UV sem alterar o COD. A AEUV foi menor que 3 em todos os ensaios sendo que para as amostras ozonizadas esse valor foi ainda menor, indicando predominância da MON de caráter hidrofílico e de BPM, reduzindo o potencial de formação de SPD.

Para os ensaios realizados sem adição de ozônio, as concentrações da MOD medidas como COD e absorvância em UV_{254} apresentaram uma redução à medida que as amostras passaram pelas colunas contendo as resinas (DAX-8, XAD-4 e IRA-958), sendo essas reduções mais notáveis quando medidas como UV_{254} . As diferenças na concentração de COD e absorvância em UV_{254} das amostras iniciais foram refletidas nos efluentes das colunas ERCER. Observou-se a seguinte tendência: $AMH > ALH > MHC > MHN$ no efluente da coluna ERCER de TCLV de 0,9 minutos. Contudo, para TCLV de 2,7 minutos foi observado que a fração MHN foi maior que ALH e MHC.

Nas amostras sem aplicação de ozônio, as frações AMH, ALH compuseram a maior parte da MOD nas amostras iniciais. Estas frações tiveram alterações para os efluentes das colunas ERCER de 1,8 e 3,6 minutos de TCLV, com o efluente da coluna de 3,6 minutos tendo aumento da fração MHC e redução nas frações AMH e ALH. A fração MHN manteve-se aproximadamente constante em relação ao afluente. Nos ensaios realizados com aplicação de ozônio, foi possível verificar alterações nas frações iniciais da MOD nas duas coletas realizadas. Para todos os afluentes às colunas ERCER, houve redução da fração AMH, que é composta principalmente por ácidos húmicos de alto peso molecular.

O impacto da aplicação do ozônio, previamente a adsorção em CAG usando o método de ensaios rápidos em coluna de escala reduzida, não produziu efeitos significativos na remoção da MON medida como COD quando comparados a adsorção sem adição de ozônio. No entanto, a pré - ozonização teve efeitos notáveis na redução da absorvância UV_{254} nm.

7. RECOMENDAÇÕES

Uma recomendação do trabalho é a realização de ensaios escalados da coluna ERCER de 2,7 minutos, correspondente a TCLV em coluna piloto com TCLV de 15 minutos, com e sem aplicação de ozônio para verificar a remoção de COD e a influência da pré-ozonização na bioadsorção. Pode-se utilizar as colunas pilotos já instaladas na ETA Moinhos de Vento do DMAE.

Também, seria interessante realizar ensaios com contaminantes específicos, como pesticidas e fármacos, associando-os a presença de diferentes concentrações de MOD medida como COD. Poderia ser averiguado como a redução da COD pela oxidação com ozônio e sua adsorção no CAG impacta o destino de pesticidas e fármacos presentes na água.

Outra recomendação seria para que se estudassem outras técnicas de remoção de matéria orgânica natural em estações de tratamento, por exemplo processos como a coagulação reforçada ou aprimorada, seguida de adsorção em carvão ativado granular. Essa técnica poderá ter a capacidade de reduzir significativamente a MON e, prolongar a vida útil do filtro de CAG.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEPPLI, J.; DYER-SMITH, P. Ozonation and Granular Activated Carbon Filtration. Proceedings of the first Australasian conference of the international ozone association down under '96, n. February, p. 11, **Ozonía**, Duebendorf, Switzerland, 1996.

ALTMANN J.; REHFELD D.; TREADER K.; SPERLICH A.; JEKEL M.. Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal. **Water Research**, v. 92, p. 131–139, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed, Washington. 2005.

ASSALIN, M. R.; DÚRAN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos : ozonização catalítica. **Revista Analytica**, v. 26, p. 76–86, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) INTERNATIONAL. Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests, D6586 – 03. **Water**, v. 03, n. Reapproved, p. 1–6, 2014.

BENJAMIN, M. M.; LAWLER, D. F. **Water quality engineering: physical/chemical treatment processes**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2013.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (MON) and its constituents from water by adsorption – A review. **Chemosphere**, v. 166, p. 497–510, 2017.

BLACK, K. E.; BE'RUBE', P. R. Rate and extent NOM removal during oxidation and biofiltration. **Water Research**, v. 52, p. 40-50, 1 Apr. 2014.

BRASIL (2017). **Anexo 20** da portaria de consolidação nº 5 do Ministério da Saúde de 03 de outubro de 2017, Brasil, 2017

CHEN, K.; WANG, Y. Control of disinfection by-product formation using ozone based advanced oxidation processes, **Environmental Technology**, v. 33 n. 4, 2012. p. 487-495.

CHOWDHURY, Z.; SUMMERS, R.; WESTERHOFF, G.; LETO, B.; NOWACK, K.; CORWIN, C. **Activated carbon: solutions for improving water quality**. AWWA, Laurel B. Passantino, technical editor, Denver, CO, 2013.

CHOW, C. W. K.; FABRIS, R.; DRIKAS, M. A rapid fractionation technique to characterise

natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. **Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA**, v. 53, n. 2, p. 85-92, 2004.

CRITTENDEN, J. C. REDDY, P.; HARISH A.; TRYNOSKI, J.; HAND, D.; PERRAM D.; SUMMERS, R Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests. **Journal American Water Works Association**, v. 83, n. 1, p. 77–87, 1991.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2012. 1901 p.

EDZWALD, J. K. **Water quality & treatment: a handbook on drinking water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

EDZWALD, J. K.; KAMINSKI, G. S. A practical method for water plants to select coagulant dosing, **New England Water Works Association** v. 123, p. 15–31, 2009.

EDZWALD, J.K., VAN BENSCHOTEN, J.E., **Aluminum Coagulation of Natural Organic Matter**. In: HAHN, H.H and KLUTE, R. (Eds.). *Chemical Water and Wastewater Treatment*, New York: Springer-Verlag, p. 341-359, 1990.

EIKEBROKK, B. Water treatment: optimization with respect to what? In: HOVEN, T. V. D.; KAZNER, C. (Eds.). **TECHNEAU: Safe drinking water from source to tap – State of the art & perspectives**. London, RU: **IWA Publishing**, 2009. p. 265-280.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) US. **IRC Manual for Bench and Pilot-scale Treatment Studies**. Cincinnati, OH. April 1996.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), **Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual**. Washington, DC. May 1999, USEPA.

GIBERT, O.; LEFÈVRE B.; FERNÁNDEZ M.; BERNAT X.; PARAIRA M.; PONS M. Fractionation and removal of dissolved organic carbon in a full-scale granular activated carbon filter used for drinking water production. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2821–2829, 2013a.

GIBERT, O.; PAGES, N.; BERNAT, X.; LUIS CORTINA, J.; Removal of Dissolved Organic Carbon and Bromide by A Hybrid Miex-Ultrafiltration System: Insight Into The Behaviour of Organic Fractions, **Chemical Engineering Journal**, v. 312, n. , p. 59-67 2016.

GOOGLE. Google Maps. Disponível em: <<https://maps.google.com.br/maps?hl=pt-BR&tab=wl>>. Acesso em: 23 Jan. 2019.

GORA, S.; CHAULK, M.; SHEPPARD, G. **Study on Characteristics and Removal of Natural Organic Matter in Drinking Water Systems in Newfoundland and Labrador.**

Department of Environment and Conservation Water Management Division, Newfoundland and Labrador, Canada, 2011, p. 206.

HAMMES, F.; BERGER, C.; KOSTER, O.; EGLI, T. Assessing biological stability of drinking water without disinfectant residuals in a full-scale water supply system. **Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua**, v. 59, n. 1, p. 31-40, 2010.

HILLEBRAND, F. J. Caracterização da matéria orgânica dissolvida em processos de tratamento de água para consumo humano através do uso da técnica do fracionamento rápido, 2018. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2018.

HENKE, J. L.; SPEITEL, G. E. Performance Evaluation of Granular Activated Carbon System at Pantex: Rapid Small-Scale Column Tests to Simulate Removal of High Explosives from Contaminated Groundwater, Amarillo National Resource Center for Plutonium, Amarillo, TX, 1998.

LEVCHUK, I.; MÁRQUEZ, J. J. R.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (MON) from water by ion exchange – A review. **Chemosphere**, v. 192, p. 90–104, 2018.

LI, Q.; SNOEYINK, V. L., MARIÑAS, B. J.; CAMPOS, C. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: The roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. **Water Research** 37, 4863–4872, 2003.

MATILAINEN, A.; GJESSING, E. T.; LAHTINEN, T.; HED, L.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1431-1442, June 2011

METCALF; EDDY/ AECOM, **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos.** Tradução: Ivanildo Hespanhol, Jose Carlos Mierzwa- 5. ed. - Porto Alegre: AMGH, 2016

MOLNAR, J.; AGBABA, J.; DALMACIJA, B.; TUBIC', A.; KRČMAR, D.; MALETIC', S.; TOMAŠEVIC, D. The effect's of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 435–443, 2013.

PMSB. Prefeitura Municipal de Porto Alegre. DMAE. Departamento Municipal de Água e

Esgoto. **Plano Municipal de Saneamento Básico**:Volume 1- Diagnóstico. Porto Alegre, RS: DMAE, 2015, 234 p.

PODDAR, M.; NAIR, A.; MAHINDRAKAR, A. A Review on the use of Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) on predicting adsorption of various contaminants. **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 3, n. 1, p. 77–85, 2013.

RAKNESS, K. I. **Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation and Optimization**. Denver, CO: American Water Works Association, 2005.

SILLANPÄÄ, M. **Natural organic matter in water**: characterization and treatment methods. Amsterdam: Elsevier, 2015.

SILLANPÄÄ, M.; CHAKER NCIBI, M.; MATILAINEN A.; VEPSÄLÄINEN M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 190, p. 54–71, 2018.

SUMMERS, R.; KENNEDY A.; KNAPPE, D. REINERT, A.; FOTTA, M.; MASTROPOLE A.; CORWIN, C.; ROCCARO, J. Evaluation of available scale-up approaches for the design of GAC contactors. **Water Research Foundation**, Denver, CO. p. 231, 2014.

TEIXEIRA, M.B. **Remoção de carbono orgânico dissolvido de águas de abastecimento por adsorção em carvão ativado granular**. 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

THURMAN, E. M. **Organic geochemistry of natural waters**. Dordrecht, Netherlands: Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, 1985.

VOLTAN, P. E. N. **Remoção de Diuron e Hexazinona por meio de adsorção em carvão ativado, oxidação e tratamento em ciclo completo**. 2014. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação, área de concentração em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia, São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014

VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, D.B.D; PASCHOALATO, C. F. R.; BERNARDO, L. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.21 n.2, p. 241-250, 2016.

von GUNTEN, U. Ozonation of drinking water : Part I . Oxidation kinetics and product formation. Review. **Water Research**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

WESTPHALEN, A. P. C.; CORÇÃO, G.; BENETTI, A. D. Utilização de carvão ativado

biológico para o tratamento de água para consumo humano. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 3, p. 425–436, 2016.

WESTPHALEN, A. P. C.; BENETTI, A. D. **Determinação da matéria orgânica natural (MON) pela técnica do fracionamento rápido: Procedimento Operacional Padrão (POP)**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. 20 p.

WILKINSON K.; CHOW C, F. R. **Natural organic matter**. Understanding and controlling the impact on water quality and water treatment processes. The Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment, Salisbury South Australia, 2005.

ZACHMAN, B.; SUMMERS, R. Modelling TOC Breakthrough in Granular Activated Carbon Absorbers. **Journal of Environmental Engineering**, ASCE, V.136 P. 205-210, 2010

ZIETZSCHMANN, F.; STÜTZER, C.; JEKEL, M. Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater - Aligning breakthrough curves and capacities. **Water Research**, v. 92, p. 180–187, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Dados de entrada e resultados do cálculo dos parâmetros operacionais do ERCER

Tabela A1: Dados de entrada para o cálculo dos parâmetros operacionais do ERCER

Dados de entrada para o cálculo						
Parâmetro	Unidade	Valor				
TCLV piloto	min	5	10	15	20	
dp ERCER	mm	0,21	0,21	0,21	0,21	
dp piloto	mm	1,20	1,20	1,20	1,20	
ρF piloto	g/cm ³	0,53	0,53	0,53	0,53	
ρF ERCER	g/cm ³	0,58	0,58	0,58	0,58	
ε	-	0,4	0,4	0,4	0,4	
Diâmetro da coluna	cm	1,2	1,2	1,2	1,2	
Área	cm ²	1,131	1,131	1,131	1,131	
TAS piloto	m/h	10	10	10	10	
Pe	-	50	50	50	50	
Ped	-	0,334	0,334	0,334	0,334	
Viscosidade	m ² /s	0,000001003	0,000001003	0,000001003	0,000001003	
Fator de escala	-	5,603751465	5,603751465	5,603751465	5,603751465	
$R_{red, min}$	-	0,5	0,5	0,5	0,5	
Temperatura	oC	20	20	20	20	

Tabela A2: Resultados do cálculo dos parâmetros operacionais do ERCER

Parâmetros de projeto						
Parâmetro	Unidade	Valor				
$TCLV_{red}$	min	0,9	1,8	2,7	3,6	
TAS_{red}	m/h	3,4	3,4	3,4	3,4	
H_{red}	cm	5,0	10,1	15,1	20,1	
Q_{red}	mL/min	6,4	6,4	6,4	6,4	
m_{CAG}	g	3,3	6,6	9,9	13,2	
Volume do leito	mL	6,0	12,1	18,1	24,2	

APÊNDICE B – RESULTADOS COMPLETOS DO FUNCIONAMENTO DAS COLUNAS ERCER

Apêndice B1 – Resultados para TCLV 0,9 minutos sem aplicação de ozônio

Amostra	Data de coleta	Hora de coleta	tbk	H. coluna	Q (mL/min)	VT	(VLT)	Data de Analise	pH	Turbidez	Água bruta	COD		ABS254		SUV A	TTE	TUC/CUR
												pH<2	C/C0		C/C0			
Água bruta (média)									6,17	0,22	1,145	1,145	-	0,046		2,83		
IF1	23/10/2018	10:15	30	11	6,40	192	33,62	23/10/2018	6,86	0,1	1,518	0,4196	0,27	0,006	0,13	1,43	0,06	16,27
IF2	23/10/2018	10:55	65	11	6,40	416	72,85	23/10/2018	6,48	0,6	1,518	0,5831	0,37	0,015	0,32	2,57	0,13	7,51
IF3	23/10/2018	11:55	125	11	6,40	800	140,09	23/10/2018	6,39	0,09	1,315	0,6788	0,43	0,02	0,43	2,95	0,26	3,90
IF4	23/10/2018	13:55	245	11	6,40	1568	274,58	23/10/2018	6,19	0,09	1,315	0,9923	0,63	0,031	0,67	3,12	0,50	1,99
IF5	23/10/2018	16:05	375	11	6,40	2400	420,28	23/10/2018	6,15	0,08	1,509	1,009	0,64	0,031	0,67	3,07	0,77	1,30
IF6	23/10/2018	18:05	495	12,5	6,40	3168	554,77	23/10/2018	6,12	0,08	1,509	1,088	0,69	0,036	0,78	3,31	1,01	0,99
IF7	24/10/2018	08:20	1350	12,5	6,40	8640	1513,01	25/10/2018	6,09	0,14	1,642	1,407	0,89	0,038	0,82	2,70	2,77	0,36
IF8	24/10/2018	11:20	1530	13	6,40	9792	1714,75	25/10/2018	6,13	0,09	1,642	1,407	0,89	0,042	0,91	2,99	3,13	0,32
IF9	24/10/2018	14:20	1710	13	6,40	10944	1916,48	25/10/2018	6,04	0,07	1,906	1,462	0,93	0,038	0,82	2,60	3,50	0,29
IF10	24/10/2018	17:25	1895	13,5	6,40	12128	2123,82	25/10/2018	6,21	0,14	1,906	1,449	0,92	0,04	0,86	2,76	3,88	0,26
IF11	25/10/2018	08:15	2785	15,5	6,40	17824	3121,29	25/10/2018	6,05	0,1	1,506	1,41	0,90	0,04	0,86	2,84	5,71	0,18
IF12	25/10/2018	11:30	2980	16	6,40	19072	3339,84	25/10/2018	6,06	0,08	1,513	1,389	0,88	0,039	0,84	2,81	6,11	0,16
IF13	25/10/2018	17:30	3280	16,5	6,40	20992	3676,06	25/10/2018	5,93	0,08	1,52	1,373	0,87	0,039	0,84	2,84	6,72	0,15
IF14	26/10/2018	09:10	4220	19,5	6,40	27008	4729,57	26/10/2018	6,02	0,11	1,668	1,441	0,92	0,04	0,86	2,78	8,65	0,12
IF15	26/10/2018	17:00	4750	20	6,40	30400	5323,56	26/12/2018	6,08	0,08	1,668	1,159	0,74	0,038	0,82	3,28	9,73	0,10

Apêndice B2 – Resultados para TCLV 1,8 minutos sem aplicação de ozônio

Amostra	Data de coleta	Hora de coleta	tbk	H colu na	Q (mL/min)	VT	(VLT)	Data de Analise	pH	Turbidez	Água bruta	COD		ABS254		AEUV	TTE	TUC/ CUR
												pH<2	C/C0		C/C0			
Água bruta (media)									6,17	0,22	1,145	1,145	-	0,032		2,83		
kF1	20/11/2018	10:30	30	15	6,4	192	16,81	22/11/2018	8,75	0,37	1,071	0,18	0,16	0	0	0,00	0,03	32,54
kF2	20/11/2018	11:00	60	15	6,4	384	33,62	22/11/2018	7,18	0,07	1,071	0,188	0,16	0	0	0,00	0,06	16,27
kF3	20/11/2018	13:30	210	15,5	6,4	1344	117,68	22/11/2018	6,64	0,09	1,067	0,224	0,20	0,002	0,06	0,89	0,22	4,65
kF4	20/11/2018	15:40	340	16	6,4	2176	190,53	22/11/2018	6,56	0,08	1,063	0,375	0,33	0,005	0,15	1,33	0,35	2,87
kF5	20/11/2018	17:55	475	16	6,4	3040	266,18	22/11/2018	6,92	0,07	1,063	0,483	0,42	0,01	0,31	2,07	0,49	2,06
kF6	21/11/2018	08:45	1365	18,5	6,4	8736	764,91	22/11/2018	6,44	0,06	1,125	0,758	0,66	0,02	0,62	2,64	1,40	0,72
kF7	21/11/2018	10:45	1485	19	6,4	9504	832,16	22/11/2018	6,2	0,08	1,125	0,858	0,75	0,021	0,65	2,45	1,52	0,66
kF8	21/11/2018	12:45	1605	19,5	6,4	10272	899,40	22/11/2018	6,25	0,07	1,104	0,818	0,71	0,019	0,59	2,32	1,64	0,61
kF9	21/11/2018	15:45	1785	20	6,4	11424	1000,27	22/11/2018	6,19	0,09	1,082	0,815	0,71	0,022	0,68	2,70	1,83	0,55
kF10	21/11/2018	17:45	1905	20	6,4	12192	1067,51	22/11/2018	6,08	0,12	1,082	0,862	0,75	0,024	0,74	2,78	1,95	0,51
kF11	22/11/2018	08:30	2790	22	6,4	17856	1563,45	22/11/2018	6,19	0,07	1,177	0,85	0,74	0,024	0,74	2,82	2,86	0,35
kF12	22/11/2018	11:30	2970	23,5	6,4	19008	1664,31	22/11/2018	6,17	0,12	1,177	0,893	0,78	0,024	0,74	2,69	3,04	0,33
kF13	22/11/2018	14:30	3150	23,5	6,4	20160	1765,18	22/11/2018	6,15	0,07	1,124	0,876	0,77	0,024	0,74	2,74	3,23	0,31
kF14	22/11/2018	17:00	3330	24,5	6,4	21312	1866,05	22/11/2018	6,08	0,09	1,124	0,976	0,85	0,024	0,74	2,46	3,41	0,29
kF15	23/11/2018	08:40	4240	28	6,4	27136	2375,99	22/11/2018	6,2	0,09	1,124	0,991	0,87	0,026	0,80	2,62	4,34	0,23
kF16	23/11/2018	15:20	4640	29/16	6,4	29696	2600,14	27/11/2018	6,1	0,09	1,222	0,971	0,85	0,026	0,80	2,68	4,75	0,21
kF17	25/11/2018	12:00	6780	23,5	6,4	43392	3799,34	27/11/2018	6,95	0,08	1,268	1,034	0,90	0,032	0,99	3,09	6,95	0,14
kF18	26/11/2018	10:10	8110	29	6,4	51904	4544,64	27/11/2018	7,72	0,08	1,173	0,996	0,87	0,029	0,89	2,91	8,31	0,12
kF19	26/11/2018	14:20	8360	29,5	6,4	53504	4684,74	27/11/2018	6,14	0,13	1,173	1,07	0,93	0,028	0,86	2,62	8,56	0,12
kF20	26/11/2018	17:00	8530		6,4	54592	4780,00	27/11/2018	6,07	0,12	1,173	0,934	0,82	0,025	0,77	2,68	8,74	0,11

Apêndice B3 – Resultados para TCLV 2,7 minutos sem aplicação de ozônio

Amostra	Data de coleta	Hora de coleta	tbk	H colu na	Q (mL/min)	VT	(VLT)	Data de Analise	pH	Turbidez	Água bruta	COD		ABS254		AEUV	TTE	TUC/ CUR
												pH<2	C/C0	1	C/C0			
Água bruta (média)									6,04	0,39	1,575	1,575	-	0,045	-	2,84		
JF1	23/10/2018	10:15	30	22	6,4	192,00	11,21	28/09/2018	8,1	0,12	1,518	1,109	0,70	0,004	0,09	0,36	0,02	48,81
JF2	23/10/2018	10:55	60	22	6,4	384,00	22,42	28/09/2018	7,32	0,08	1,518	0,172	0,11	0	0,00	0,00	0,04	24,40
JF3	23/10/2018	11:55	120	22	6,4	768,00	44,83	28/09/2018	7,4	0,07	1,315	0,247	0,16	0,002	0,04	0,81	0,08	12,20
JF4	23/10/2018	13:55	240	22	6,4	1536,00	89,66	28/09/2018	6,65	0,08	1,315	0,259	0,16	0,003	0,07	1,16	0,16	6,10
JF5	23/10/2018	16:05	370	22	6,4	2368,00	138,23	28/09/2018	6,47	0,07	1,509	0,255	0,16	0,008	0,18	3,13	0,25	3,96
JF6	23/10/2018	18:05	490	22	6,4	3136,00	183,06	28/09/2018	6,05	0,07	1,509	0,372	0,24	0,029	0,65	7,79	0,33	2,99
JF7	24/10/2018	08:20	1345	24,5	6,4	8608,00	502,47	28/09/2018	6,03	0,15	1,642	0,944	0,60	0,034	0,76	3,60	0,92	1,09
JF8	24/10/2018	11:20	1525	25	6,4	9760,00	569,71	28/09/2018	6,02	0,14	1,642	1,019	0,65	0,032	0,72	3,14	1,04	0,96
JF9	24/10/2018	14:20	1705	25	6,4	10912,00	636,96	28/09/2018	6,06	0,16	1,906	1,074	0,68	0,032	0,72	2,98	1,16	0,86
JF10	24/10/2018	17:25	1890	25,5	6,4	12096,00	706,07	28/09/2018	6,21	0,16	1,906	1,05	0,67	0,033	0,74	3,14	1,29	0,77
JF11	25/10/2018	10:00	2885	21	6,4	18464,00	1077,79	28/09/2018	6,32	0,09	1,506	1,157	0,73	0,035	0,78	3,03	1,97	0,51
JF12	25/10/2018	13:40	3105	21	6,4	19872,00	1159,98	28/09/2018	6,15	0,1	1,513	1,213	0,77	0,038	0,85	3,13	2,12	0,47
JF13	25/10/2018	17:20	3325	21,5	6,4	21280,00	1242,16	28/09/2018	6,04	0,09	1,52	1,204	0,76	0,037	0,83	3,07	2,27	0,44
JF14	26/10/2018	08:40	4245	26	6,4	27168,00	1585,86	29/10/2018	6,25	0,09	1,668	1,286	0,82	0,04	0,90	3,11	2,90	0,34
JF15	26/10/2018	17:30	4775	28	6,4	30560,00	1783,86	29/10/2018	6,37	0,12	1,80	1,441	0,92	0,042	0,94	2,91	3,26	0,31
JF16	29/10/2018	10:50	8695	Ext.	6,4	55648,00	3248,31	29/10/2018	6,32	0,07	1,933	1,344	0,85	0,045	1,01	3,35	5,94	0,17

Apêndice B4 – Resultados para TCLV 3,6 minutos sem aplicação de ozônio

Amostra	Data de coleta	Hora de coleta	tbk	H colu na	Q (mL/min)	VT	(VLT)	Data de Analise	pH	Turbidez	Água bruta	COD		ABS254		AEUV	TTE	TUC/CUR
												pH<2	C/C0		C/C0			
Água bruta (média)									6,17	0,22	1,145	1,145	-	0,032		2,83		
LF1	20/11/2018	10:30	30	24	6,40	192,00	8,41	22/11/2018	8,14	0,13	1,071	1,857	1,62	0,008	0,25	0,43	0,02	65,08
LF2	20/11/2018	11:00	60	24	6,40	384,00	16,81	22/11/2018	8,12	0,07	1,071	0,293	0,26	0	0,00	0,00	0,03	32,54
LF3	20/11/2018	13:30	210	24,5	6,40	1344,00	58,84	22/11/2018	6,99	0,08	1,067	0,172	0,15	0,001	0,03	0,58	0,11	9,30
LF4	20/11/2018	15:40	340	25	6,40	2176,00	95,26	22/11/2018	6,67	0,09	1,063	0,178	0,16	0	0,00	0,00	0,17	5,74
LF5	20/11/2018	17:55	475	25	6,40	3040,00	133,09	22/11/2018	6,56	0,08	1,063	0,227	0,20	0,001	0,03	0,44	0,24	4,11
LF6	21/11/2018	08:45	1365	27	6,40	8736,00	382,46	22/11/2018	6,27	0,09	1,125	0,569	0,50	0,008	0,25	1,41	0,70	1,43
LF7	21/11/2018	10:45	1485	27	6,40	9504,00	416,08	22/11/2018	6,29	0,08	1,125	0,598	0,52	0,008	0,25	1,34	0,76	1,31
LF8	21/11/2018	12:45	1605	27	6,40	10272,00	449,70	22/11/2018	6,22	0,07	1,104	0,626	0,55	0,009	0,28	1,44	0,82	1,22
LF9	21/11/2018	15:45	1785	27,5	6,40	11424,00	500,13	22/11/2018	6,2	0,09	1,082	0,595	0,52	0,01	0,31	1,68	0,91	1,09
LF10	21/11/2018	17:45	1905	27,5	6,40	12192,00	533,76	22/11/2018	6,29	0,07	1,082	0,598	0,52	0,01	0,31	1,67	0,98	1,02
LF11	22/11/2018	08:30	2790	28,5	6,40	17856,00	781,72	22/11/2018	6,54	0,08	1,177	0,7	0,61	0,013	0,40	1,86	1,43	0,70
LF12	22/11/2018	11:30	2970	28,5	6,40	19008,00	832,16	22/11/2018	6,16	0,09	1,177	0,724	0,63	0,014	0,43	1,93	1,52	0,66
LF13	22/11/2018	14:30	3150	28,5	6,40	20160,00	882,59	22/11/2018	6,24	0,08	1,124	0,714	0,62	0,013	0,40	1,82	1,61	0,62
LF14	22/11/2018	17:00	3330	29	6,40	21312,00	933,02	22/11/2018	6,26	0,09	1,124	0,795	0,69	0,015	0,46	1,89	1,71	0,59
LF15	23/11/2018	08:40	4240	29,5	6,40	27136,00	1188,00	22/11/2018	7,84	0,15	1,124	0,809	0,71	0,026	0,80	3,21	2,17	0,46
LF16	23/11/2018	15:20	4640	29,5/ 23	6,40	29696,00	1300,07	27/11/2018	6,16	0,15	1,222	0,8	0,70	0,027	0,83	3,38	2,38	0,42
LF17	25/11/2018	12:00	6780	26	6,40	43392,00	1899,67	27/11/2018	6,19	0,14	1,268	0,908	0,79	0,024	0,74	2,64	3,47	0,29
LF18	26/11/2018	10:10	8110	28	6,40	51904,00	2272,32	27/11/2018	6,03	0,09	1,173	1,036	0,90	0,026	0,80	2,51	4,15	0,24
LF19	26/11/2018	14:20	8360	28	6,40	53504,00	2342,37	27/11/2018	6,04	0,09	1,173	0,948	0,83	0,025	0,77	2,64	4,28	0,23
LF20	26/11/2018	17:00	8530	28,5	6,40	54592,00	2390,00	27/11/2018	6,13	0,16	1,173	0,838	0,73	0,025	0,77	2,98	4,37	0,23

Apêndice B5 – Resultados para TCLV 0,9 minutos com aplicação de ozônio

Amostra	Data de coleta	Hora de coleta	tbk	H coluna	Q (mL/min)	VT	(VLT)	Data de Analise	pH	Turbidez	Água bruta	COD		ABS254		AEUV	TTE	TUC/CUR
												pH<2	C/C0		C/C0			
Água bruta (média)									6,27	0,43		1,179		0,014		1,19		
MF1	04/12/2018	14:30	30	9	6,4	192	33,62	10/12/2018	7,43	0,23	1,195	0,426	0,36	0,004	0,29	0,94	0,06	16,27
MF2	04/12/2018	15:00	60	9	6,4	384	67,25	10/12/2018	6,83	0,1	1,195	0,310	0,26	0,006	0,43	1,94	0,12	8,13
MF3	04/12/2018	16:00	180	8	6,4	1152	201,74	10/12/2018	7,33	0,16	1,266	0,335	0,28	0,006	0,43	1,79	0,37	2,71
MF4	04/12/2018	17:00	300	8	6,4	1920	336,23	10/12/2018	7,26	0,08	1,336	0,363	0,31	0,005	0,36	1,38	0,61	1,63
MF5	04/12/2018	18:00	420	11	6,4	2688	470,72	10/12/2018	6,31	0,1	1,336	0,440	0,37	0,005	0,36	1,14	0,86	1,16
MF6	05/12/2018	09:10	1330	10	6,4	8512	1490,60	10/12/2018	6,69	0,15	1,224	0,889	0,75	0,012	0,86	1,35	2,73	0,37
MF7	05/12/2018	11:30	1470	9	6,4	9408	1647,50	10/12/2018	6,7	0,1	1,224	0,879	0,75	0,01	0,71	1,14	3,01	0,33
MF8	05/12/2018	14:00	1620	9	6,4	10368	1815,62	10/12/2018	6,54	0,13	1,085	0,836	0,71	0,012	0,86	1,44	3,32	0,30
MF9	05/12/2018	16:00	1740	14	6,4	11136	1950,11	10/12/2018	6,39	0,14	1,085	0,911	0,77	0,012	0,86	1,32	3,57	0,28
MF10	06/12/2018	08:40	2740	14	6,4	17536	3070,86	10/12/2018	5,4	0,07	1,069	1,116	0,95	0,014	1,00	1,25	5,61	0,18
MF11	06/12/2018	12:15	2945	14	6,4	18848	3300,61	10/12/2018	6,11	0,09	1,255	1,147	0,97	0,015	1,07	1,31	6,03	0,17
MF12	06/12/2018	17:15	3200	15	6,4	20480	3586,40	10/12/2018	6,05	0,16	1,44	1,136	0,96	0,015	1,07	1,32	6,56	0,15
MF13	07/12/2018	09:15	4160	17	6,4	26624	4662,32	10/12/2018	6,56	0,1	1,233	1,250	1,06	0,014	1,00	1,12	8,52	0,12
MF14	07/12/2018	12:00	4325	18	6,4	27680	4847,25	10/12/2018	5,78	0,26	1,168	1,148	0,97	0,015	1,07	1,31	8,86	0,11
MF15	07/12/2018	15:30	4535	18	6,4	29024	5082,60	10/12/2018	6,08	0,13	1,103	1,189	1,01	0,013	0,93	1,09	9,29	0,11
MF16	08/12/2018	12:40	5805	19	6,4	37152	6505,96	10/12/2018	5,97	0,16	1,061	1,242	1,05	0,014	1,00	1,13	11,89	0,08
MF17	09/12/2018	11:15	7160	22	6,4	45824	8024,57	10/12/2018	5,98	0,14	1,062	1,179	1,00	0,013	0,93	1,10	14,67	0,07
MF18	10/12/2018	08:30	8435	23	6,4	53984	9453,53	10/12/2018	6,14	0,08	1,156	1,274	1,08	0,02	1,43	1,57	17,28	0,06

Apêndice B6 – Resultados para TCLV 1,8 minutos com aplicação de ozônio

Amostra	Data de coleta	Hora de coleta	tbk	H coluna	Q (mL/min)	VT	(VLT)	Data de Analise	pH	Turbidez	Água bruta	COD		ABS254		AEUV	TTE	TUC/CUR
												pH<2	C/C0		C/C0			
Água bruta (média)									6,27	0,43		1,179		0,014		1,18		
NF1	04/12/2018	14:30	30	12,5	6,4	192	16,8	22/11/2018	8,34	0,35	1,11	0,248	0,22	0,004	0,30	1,61	0,03	32,54
NF2	04/12/2018	15:00	60	12,5	6,4	384	33,6	22/11/2018	7,77	0,14	1,11	0,242	0,22	0,009	0,68	3,72	0,06	16,27
NF3	04/12/2018	16:00	180	12,5	6,4	1152	100,9	22/11/2018	6,82	0,14	1,070	0,334	0,30	0	0,00	0,00	0,18	5,42
NF4	04/12/2018	17:00	300	12,5	6,4	1920	168,1	22/11/2018	6,7	0,08	1,029	0,410	0,36	-0,001	0,00	-0,24	0,31	3,25
NF5	04/12/2018	18:00	420	12,5	6,4	2688	235,4	22/11/2018	6,67	0,08	1,029	0,435	0,39	-0,001	0,00	-0,23	0,43	2,32
NF6	05/12/2018	09:10	1330	12,0	6,4	8512	745,3	22/11/2018	6,8	0,14	1,147	0,760	0,68	0,005	0,38	0,66	1,36	0,73
NF7	05/12/2018	11:30	1470	12,0	6,4	9408	823,8	22/11/2018	6,65	0,15	1,147	0,775	0,69	0,007	0,53	0,90	1,51	0,66
NF8	05/12/2018	14:00	1620	12,0	6,4	10368	907,8	22/11/2018	6,4	0,14	1,174	0,885	0,79	0,007	0,53	0,79	1,66	0,60
NF9	05/12/2018	16:00	1740	14,5	6,4	11136	975,1	22/11/2018	6,46	0,14	1,174	0,829	0,74	0,008	0,60	0,97	1,78	0,56
NF10	06/12/2018	08:40	2740	15,5	6,4	17536	1535,4	22/11/2018	5,69	0,09	1,087	0,848	0,75	0,007	0,53	0,83	2,81	0,36
NF11	06/12/2018	12:15	2945	15,5	6,4	18848	1650,3	22/11/2018	5,86	0,13	1,125	0,864	0,77	0,011	0,83	1,27	3,02	0,33
NF12	06/12/2018	17:15	3260	15,5	6,4	20864	1826,8	22/11/2018	5,65	0,1	1,163	0,972	0,86	0,012	0,90	1,23	3,34	0,30
NF13	07/12/2018	09:15	4220	19,0	6,4	27008	2364,8	22/11/2018	6,04	0,08	1,194	1,000	0,89	0,012	0,90	1,20	4,32	0,23
NF14	07/12/2018	12:00	4385	20,0	6,4	28064	2457,2	22/11/2018	5,92	0,13	1,191	0,990	0,88	0,012	0,90	1,21	4,49	0,22
NF15	07/12/2018	15:30	4595	20,5	6,4	29408	2574,9	22/11/2018	6,04	0,09	1,187	0,945	0,84	0,011	0,83	1,16	4,71	0,21
NF16	08/12/2018	12:40	5865	23,5	6,4	37536	3286,6	27/11/2018	5,98	0,08	1,068	1,005	0,89	0,012	0,90	1,19	6,01	0,17
NF17	09/12/2018	11:15	7220	28,5	6,4	46208	4045,9	27/11/2018	5,96	0,17	1,066	1,053	0,94	0,016	1,21	1,52	7,40	0,14
NF18	10/12/2018	08:30	8495	Extra.	6,4	54368	4760,4	27/11/2018	6,12	0,23	1,156	1,051	0,93	0,015	1,13	1,43	8,70	0,11

Apêndice B7 – Resultados para TCLV 2,7 minutos sem aplicação de ozônio

Amostra	Data de coleta	Hora de coleta	tbk	H colu na	Q (mL/ min)	VT	(VLT)	Data de Análise	pH	Turbidez	Água bruta	COD		ABS254		AEUV	TTE	TUC/ CUR
												pH<2	C/C0		C/C0			
Água bruta (media)									6,34	0,27	-	1,575	-	0,027	0,02 1	1,69		
OF1	10/12/2018	16:00	30	22	6,4	192	11,21	13/12/2018	9,08	0,07	1,442	0,795	0,50	0,001	0,04	0,13	0,02	48,81
OF2	10/12/2018	16:30	60	22	6,4	384	22,42	13/12/2018	9,28	0,08	1,442	0,479	0,30	0,001	0,04	0,21	0,04	24,40
OF3	10/12/2018	17:30	120	23	6,4	768	44,83	13/12/2018	8,61	0,08	1,442	0,666	0,42	0,001	0,04	0,15	0,08	12,20
OF4	11/12/2018	08:50	1040	25,5	6,4	6656	388,53	13/12/2018	6,68	0,15	1,537	0,685	0,44	0,013	0,49	1,90	0,71	1,41
OF5	11/12/2018	12:30	1260	25,5	6,4	8064	470,72	13/12/2018	6,75	0,16	1,525	0,745	0,47	0,017	0,64	2,28	0,86	1,16
OF6	11/12/2018	16:40	1510	25,5	6,4	9664	564,11	13/12/2018	6,62	0,17	1,513	0,865	0,55	0,019	0,71	2,20	1,03	0,97
OF7	12/12/2018	08:30	2460	26	6,4	15744	919,02	13/12/2018	6,65	0,16	1,55	0,973	0,62	0,015	0,56	1,54	1,68	0,60
OF8	12/12/2018	11:30	2700	26	6,4	17280	1008,68	13/12/2018	6,48	0,1	1,537	1,089	0,69	0,019	0,71	1,74	1,84	0,54
OF9	12/12/2018	15:40	2950	26,5	6,4	18880	1102,07	13/12/2018	6,94	0,15	1,524	0,955	0,61	0,016	0,60	1,68	2,01	0,50
OF10	13/12/2018	09:15	4005	28	6,4	25632	1496,20	13/12/2018	6,45	0,14	1,375	1,099	0,70	0,021	0,79	1,91	2,74	0,37
OF11	13/12/2018	12:00	4170	29	6,4	26688	1557,84	13/12/2018	6,44	0,13	1,463	1,178	0,75	0,019	0,71	1,61	2,85	0,35
OF12	13/12/2018	16:20	4430	30	6,4	28352	1654,97	13/12/2018	6,26	0,12	1,55	1,215	0,77	0,021	0,79	1,73	3,03	0,33
OF13	14/12/2018	08:17	5387	28	6,4	34477	2012,49	17/12/2018	6,32	0,2	1,66	1,404	0,89	0,028	1,05	2,00	3,68	0,27
OF14	14/12/2018	11:30	5580	29	6,4	35712	2084,60	17/12/2018	6,4	0,22	1,516	1,311	0,83	0,022	0,83	1,68	3,81	0,26
OF15	14/12/2018	17:05	5915	32	6,4	37856	2209,75	17/12/2018	6,43	0,18	1,371	1,21	0,77	0,022	0,83	1,82	4,04	0,25
OF16	15/12/2018	12:40	7090	Extr a.	6,4	45376	2648,71	17/12/2018	6,51	0,14	1,369	1,263	0,80	0,022	0,83	1,74	4,84	0,21

Apêndice B8 – Resultados para TCLV 3,6 minutos com aplicação de ozônio

Amostra	Data de coleta	Hora de coleta	tbk	H colu na	Q (mL/ min)	VT	(VLT)	Data de Análise	pH	Turbidez	Água bruta	COD		ABS254		AEUV	TTE	TUC/ CUR
												pH<2	C/C0		C/C0			
Água bruta (média)									6,33	0,27	-	1,53	-	0,026	-	1,70		
PF1	10/12/2018	16:00	30	24,5	6,4	192	8,41	13/12/2018	9,4	0,1	1,616	0,3192	0,21	0	0,00	0,00	0,02	65,08
PF2	10/12/2018	16:30	60	24,5	6,4	384	16,81	13/12/2018	9,5	0,08	1,616	0,23	0,15	0,002	0,08	0,87	0,03	32,54
PF3	10/12/2018	17:30	120	24,5	6,4	768	33,62	13/12/2018	8,97	0,08	1,616	0,212	0,14	0,003	0,12	1,42	0,06	16,27
PF4	11/12/2018	08:50	1040	26,5	6,4	6656	291,40	13/12/2018	6,61	0,07	1,478	0,755	0,49	0,011	0,42	1,46	0,53	1,88
PF5	11/12/2018	12:30	1260	extra	6,4	8064	353,04	13/12/2018	6,95	0,14	1,516	0,992	0,65	0,012	0,46	1,21	0,65	1,55
PF6	11/12/2018	16:40	1510	extra	6,4	9664	423,08	13/12/2018	6,64	0,018	1,553	0,897	0,59	0,013	0,50	1,45	0,77	1,29
PF7	12/12/2018	08:30	2460	25,5	6,4	15744	689,26	13/12/2018	6,74	0,15	1,492	0,884	0,58	0,018	0,69	2,04	1,26	0,79
PF8	12/12/2018	11:30	2700	25	6,4	17280	756,51	13/12/2018	6,55	0,15	1,530	0,817	0,53	0,016	0,62	1,96	1,38	0,72
PF9	12/12/2018	15:40	2950	26	6,4	18880	826,55	13/12/2018	6,92	0,1	1,567	1,088	0,71	0,019	0,73	1,75	1,51	0,66
PF10	13/12/2018	09:15	4005	27	6,4	25632	1122,15	13/12/2018	6,4	0,08	1,527	0,947	0,62	0,019	0,73	2,01	2,05	0,49
PF11	13/12/2018	12:00	4170	27	6,4	26688	1168,38	13/12/2018	7,03	0,014	1,537	1,071	0,70	0,017	0,66	1,59	2,14	0,47
PF12	13/12/2018	16:20	4430	27	6,4	28352	1241,23	13/12/2018	6,42	0,14	1,547	1,182	0,77	0,017	0,66	1,44	2,27	0,44
PF13	14/12/2018	08:17	5387	27,5	6,4	34477	1509,37	17/12/2018	6,11	0,21	1,522	1,114	0,73	0,022	0,85	1,97	2,76	0,36
PF14	14/12/2018	11:30	5580	27,5	6,4	35712	1563,45	17/12/2018	6,28	0,28	1,535	1,248	0,82	0,018	0,69	1,44	2,86	0,35
PF15	14/12/2018	17:05	5915	28	6,4	37856	1657,31	17/12/2018	6,3	0,16	1,547	1,321	0,87	0,03	1,16	2,27	3,03	0,33
PF16	15/12/2018	12:40	7090	29,5	6,4	45376	1986,53	17/12/2018	6,46	0,16	1,419	1,516	0,99	0,028	1,08	1,85	3,63	0,28