

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

NICOLE HAAS LAZZARI

**AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO NA ETAPA DE OXIDAÇÃO DA MATÉRIA
ORGÂNICA EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

Porto Alegre

2020

Nicole Haas Lazzari

**AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO NA ETAPA DE OXIDAÇÃO DA MATÉRIA
ORGÂNICA EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Química Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Tânia Mara Pizzolato

Co-orientadora: Líliliana Amaral Féris

Porto Alegre

2020

AGRADECIMENTOS

Às minhas orientadoras, Tânia e Lílana, pelos ensinamentos, pela paciência, pela disponibilidade e pela oportunidade de trabalharmos juntas.

Aos meus pais, pelo amor incondicional, pelo suporte, pelo incentivo e por todas as oportunidades que me proporcionaram, possibilitando a conclusão dessa graduação.

À Maria Paloma, pelo amor, pela compreensão e pelo constante apoio.

Aos amigos que fiz ao longo dessa jornada e que tornaram toda a graduação mais leve e aos amigos que trouxe comigo de Caxias e que fizeram de Porto Alegre um lar.

RESUMO

Nesta proposta tecnológica, avaliou-se a utilização de unidades de ozonização para inserção em Estação de Tratamento de Água (ETA), a fim de aprimorar a qualidade da água para consumo humano por meio da degradação de micropoluentes orgânicos, reduzindo efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos causados pela presença de resíduos destes compostos. Estes micropoluentes são fármacos, pesticidas e surfactantes, sendo que alguns deles atuam como desreguladores endócrinos. O desenvolvimento do trabalho se deu por pesquisa em literatura científica, como artigos, acessados através dos portais de periódicos Capes e *Science Direct*, além de teses, dissertações e livros disponíveis *online*. Foram selecionados quatro artigos publicados a partir de 2017 em revistas científicas de classe A1. Três alternativas foram propostas neste trabalho: (A) inserção da ozonização antes dos tratamentos convencionais; (B) inserção da ozonização após os tratamentos convencionais, como etapa de desinfecção junto à cloração e (C) inserção dos sistemas de pré e pós-ozonização concomitantemente, de forma que estes ajam como tratamentos complementares. O investimento inicial para a instalação de uma unidade de ozonização é alto, porém, a longo prazo o investimento poderá ser compensado pelas economias geradas em outras etapas do sistema, reduzindo o custo total do tratamento, além de poder oferecer melhor qualidade da água servida à população. O presente estudo apresenta uma base de informações que pode contribuir para avaliação da inserção da ozonização no tratamento de água potável, contribuindo para a tomada de decisões das empresas de saneamento brasileiras.

Palavras-chave: ozonização; ozônio; POAs; tratamento de água; micropoluentes orgânicos.

ABSTRACT

In this technological proposal, the use of ozonation units was evaluated for insertion in Drinking Water Treatment Plants, in order to improve the quality of water for human consumption through the degradation of organic micropollutants, reducing toxicological and ecotoxicological effects due to the presence of residues of these compounds. These micropollutants are drugs, pesticides and surfactants, some of which act as endocrine disruptors. The development of the work took place through research in scientific literature, such as articles, accessed through the portals of periodicals Capes and Science Direct, and theses, dissertations and books available online. Four articles published from 2017 on class A1 scientific journals were selected. Three alternatives were proposed in this work: (A) insertion of ozonation before conventional treatments; (B) insertion of ozonation after conventional treatments, as a disinfection step with chlorination and (C) insertion of pre and post-ozonation systems concomitantly, so that they act as complementary treatments. The initial investment for the installation of an ozonation unit is high, however, in the long term, the investment may be offset by savings generated in other stages of the system, reducing the total cost of treatment, in addition to offering better quality of water served to the population. This study presents an information base that can contribute to the evaluation of the inclusion of ozonation in the treatment of drinking water, contributing to the decision-making of Brazilian sanitation companies.

Keywords: ozonation; ozone; AOPs; water treatment; organic micropollutants.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Rotas de contaminação e exposição humana a fármacos e desreguladores endócrinos. | 14 |
| Figura 2. Categorização dos Processos Oxidativos Avançados. | 17 |
| Figura 3. Esquema do processo fotocatalítico em TiO ₂ | 20 |
| Figura 4. Estrutura molecular das bases nitrogenadas..... | 25 |
| Figura 5. Sistemas de abastecimento de água de Porto Alegre – ETAs e EBABs..... | 28 |
| Figura 6. Fluxograma contendo as etapas do tratamento de água realizado pelo DMAE, da captação à distribuição..... | 29 |
| Figura 7. Montagem experimental dos sistemas de ozonização convencional, eletro-peroxônio e ozonização/fotólise utilizados por YAO <i>et al.</i> (2018). | 36 |
| Figura 8. Eficiências de remoção dos compostos estudados por TRÖGER <i>et al.</i> (2020) por meio dos sistemas de tratamento GAC, infiltração artificial ou convencional. | 40 |
| Figura 9. Influência da dose de ozônio na remoção de COD para os sistemas de pré-ozonização e pós-ozonização, com e sem BAC (YANG <i>et al.</i> , 2017). | 41 |
| Figura 10. Contribuição dos processos utilizados por DONG <i>et al.</i> (2020) para a eficiência de remoção dos pesticidas estudados (CS = coagulação e sedimentação; SF = filtração; O3 = ozonização; BAC = carvão ativado biológico). | 43 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Potenciais padrão de redução de espécies oxidantes. | 16 |
| Tabela 2. Propriedades físico-químicas do ozônio. | 22 |
| Tabela 3. Número estimado de plantas de tratamento de água potável com ozônio na Europa, América do Norte e Japão (1997-2011). | 22 |
| Tabela 4. Estações de Bombeamento de Água Bruta (EBABs) em Porto Alegre..... | 27 |
| Tabela 5. Estações de Tratamento de Água (ETAs) em Porto Alegre. | 27 |
| Tabela 6. Características dos processos de cada ETA do município de Porto Alegre. | 30 |
| Tabela 7. Especificações dos parâmetros utilizados por DONG et al. (2020) em seus experimentos..... | 35 |
| Tabela 8. Fluxogramas dos sistemas utilizados nos artigos estudados..... | 37 |
| Tabela 9. Características dos sistemas utilizados nos artigos estudados, parâmetros avaliados e resultados obtidos. | 47 |
| Tabela 10. Levantamento de dados de sistemas geradores de ozônio comerciais. | 52 |
| Tabela 11. Possíveis arranjos para a adição de unidades de ozonização em sistemas de tratamento de água..... | 57 |

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\cdot\text{OH}$ – radical hidroxila

BAC – *Biological Activated Carbon* (Carvão Ativado Biológico)

COD - *Chemical Oxygen Demand* (Demanda Química de Oxigênio)

DMAE - Departamento Municipal de Água e Esgotos

DNA – *deoxyribonucleic acid* (ácido desoxirribonucleico)

DOC - *Dissolved Organic Carbon* (Carbono Orgânico Dissolvido)

EBAB - Estação de Bombeamento de Água Bruta

EBAT - Estação de Bombeamento de Água Tratada

EP – sistema eletro-peroxônio

ETA - Estação de Tratamento de Água

FPA - *Flavor Profile Analysis* (Análise de Perfil de Gosto)

GAC - *Granulated Activated Carbon* (Carvão Ativado Granulado)

H_2O_2 - peróxido de hidrogênio

LOD - *Limit of Detection* (Limite de Detecção)

MPOs - micropoluentes orgânicos

O_3 - ozônio

O_3/UV – sistema de ozonização com fotólise

p-CBA - ácido p-clorobenzóico

PFASs – *perfluoroalkyl substances* (alquilas per e polifluorinadas)

PFCs – *perfluorinated compounds* (compostos perfluorinados)

POA - Porto Alegre

POAs - Processos Oxidativos Avançados

RNA - *ribonucleic acid* (ácido ribonucleico)

SHE - *Standard Hydrogen Electrode* (Eletrodo Padrão de Hidrogênio)

TiO₂ - dióxido de titânio

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 | ESTADO DA ARTE | 13 |
| 2.1 | O PADRÃO DE POTABILIDADE DA ÁGUA NO QUE DIZ RESPEITO À PRESENÇA DE RESÍDUOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS | 13 |
| 2.2 | PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA | 15 |
| 2.3 | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS | 16 |
| 2.3.1 | <i>Fotólise natural e artificial</i> | 18 |
| 2.3.2 | <i>Fotocatálise heterogênea</i> | 18 |
| 2.3.3 | <i>Fotocatálise homogênea</i> | 20 |
| 2.3.4 | <i>Fenton/Foto-Fenton</i> | 20 |
| 2.4 | O OZÔNIO | 21 |
| 2.4.1 | <i>Ozônio como agente oxidante</i> | 23 |
| 2.4.2 | <i>Ozônio como agente desinfetante</i> | 24 |
| 3 | CENÁRIO ATUAL | 26 |
| 3.1 | O SISTEMA DE TRATAMENTO E ABASTECIMENTO DE ÁGUA EM PORTO ALEGRE | 26 |
| 4 | OBJETIVOS | 31 |
| 4.1 | OBJETIVO GERAL | 31 |
| 4.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 31 |
| 5 | METODOLOGIA | 32 |
| 5.1 | MATERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| 5.1.1 | <i>Condições instrumentais para a análise dos compostos de interesse</i> | 32 |
| 5.1.2 | <i>Unidades comerciais de desinfecção por ozonização</i> | 32 |
| 5.2 | METODOLOGIAS EMPREGADAS NOS ARTIGOS SELECIONADOS | 33 |
| 5.2.1 | <i>Artigo 1: Tratamento convencional, filtração com carvão ativado e infiltração artificial - TRÖGER et al., 2020</i> | 33 |
| 5.2.2 | <i>Artigo 2: Pré-ozonização e pós-ozonização - YANG et al., 2017</i> | 33 |
| 5.2.3 | <i>Artigo 3: Ozonização - DONG et al., 2020</i> | 34 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.2.4 | <i>Artigo 4: Ozonização, eletro-peroxônio e ozonização com fotólise - YAO et al., 2018</i> | 35 |
| 5.2.5 | <i>Ementa dos sistemas estudados</i> | 36 |
| 5.3 | PROPOSTA TECNOLÓGICA | 38 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 6.1 | RESULTADOS DOS ARTIGOS ESTUDADOS | 39 |
| 6.1.1 | <i>Artigo 1: Tratamento convencional, filtração com carvão ativado e infiltração artificial - TRÖGER et al., 2020</i> | 39 |
| 6.1.2 | <i>Artigo 2: Pré-ozonização e pós-ozonização - YANG et al., 2017</i> | 40 |
| 6.1.3 | <i>Artigo 3: Ozonização - DONG et al., 2020</i> | 42 |
| 6.1.4 | <i>Artigo 4: Ozonização, eletro-peroxônio e ozonização com fotólise - YAO et al., 2018</i> | 44 |
| 6.1.5 | <i>Discussão</i> | 45 |
| 6.2 | SISTEMAS COMERCIAIS DE DESINFECÇÃO POR OZONIZAÇÃO | 51 |
| 6.3 | PROPOSTA TECNOLÓGICA PARA A UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA | 55 |
| 6.3.1 | <i>Avaliação do impacto ambiental</i> | 58 |
| 7 | CONCLUSÕES | 59 |
| | REFERÊNCIAS | 60 |

1 INTRODUÇÃO

A água é classificada como um recurso natural renovável, visto que é reciclada na natureza através do ciclo hidrológico. Entretanto, quando a taxa de extração supera o volume reciclado naturalmente, pode-se dizer que a água potável pode se tornar um recurso esgotável. Assim, aprimorar os procedimentos utilizados para seu uso e melhoria de sua qualidade é essencial à vida.

Tratar a água para consumo humano, retirando impurezas e tornando-a potável de acordo com os critérios da legislação, é fundamental. Os sistemas convencionais de tratamento de água adotados pelas empresas de saneamento seguem ciclos que incluem os processos de coagulação, floculação, decantação, filtração e cloração e garantem a eficácia na clarificação e desinfecção da água bruta. Neste contexto, o crescimento populacional, a intensificação dos polos industriais e a atividade portuária têm influenciado a qualidade da água dos mananciais superficiais, alterando suas características através de despejos diversos que expõem os pontos de captação a riscos ambientais. Agregado a isso, diferentes compostos orgânicos, tais como fármacos, desreguladores endócrinos, pesticidas e surfactantes, têm sido cada vez mais identificados nos corpos hídricos, indicando a necessidade de os sistemas convencionais serem adaptados para a remoção desses compostos.

Surge, então, a oportunidade de explorar técnicas mais avançadas para o tratamento da água, tais como os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs têm como princípio a geração de radicais livres, em particular radicais hidroxila, capazes de oxidar poluentes orgânicos com o objetivo de convertê-los a compostos biodegradáveis e menos danosos ao meio ambiente. Como meta final, tem-se a mineralização, ou seja, a conversão total dos compostos a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Dentre os POAs, a ozonização é um processo que apresenta muito potencial, por gerar um radical altamente reativo, ter sistemas comerciais disponíveis e ser um processo de menor custo quando comparado a outros processos avançados.

Sob essa perspectiva, este trabalho teve por temática pesquisar dados e discutir possibilidades técnicas relacionadas à utilização da operação unitária de ozonização, como alternativa para aprimorar o tratamento de água para consumo humano.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 O PADRÃO DE POTABILIDADE DA ÁGUA NO QUE DIZ RESPEITO À PRESENÇA DE RESÍDUOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

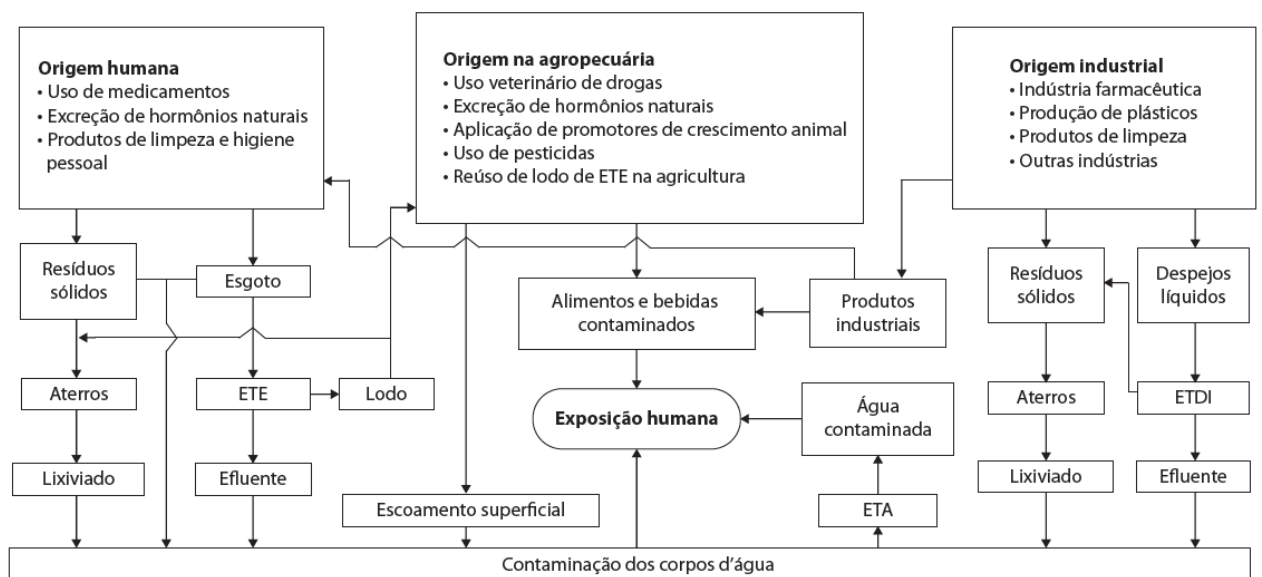
O padrão de potabilidade da água é definido como o conjunto de valores permitidos como parâmetros da qualidade da água para consumo humano. No Brasil, a portaria que regulamenta o padrão de potabilidade da água é o Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5, editado pelo Ministério da Saúde em 2017 (Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5 do Ministério da Saúde, 2017). Essa portaria define água potável como aquela que atende a seus padrões e que não oferece riscos à saúde humana. A fiscalização dos parâmetros e limites definidos pela portaria cabe às Secretarias de Saúde Municipais.

Mais de 90 parâmetros, como a presença de coliformes, turbidez, pH, cor e concentrações de flúor e cloro na água distribuída à população são regulamentados pela Portaria de Consolidação Nº 5. Além disso, deve haver monitoramento semestral dos parâmetros estabelecidos na Resolução CONAMA 430/11 (Resolução CONAMA Nº 430, 2011) nos mananciais onde é captada água bruta para tratamento e da Resolução CONAMA 396/08 (Resolução CONAMA nº 396, 2008) para as captações subterrâneas.

Existe uma diferença entre critérios e padrões de qualidade da água potável. Os critérios de qualidade da água são fundamentados em avaliações de risco baseadas em informações científicas, como dados toxicológicos, estudos epidemiológicos e cenários genéricos de exposição. Já os padrões de potabilidade que estão nas regulamentações de cada país podem levar em consideração, além de critérios cientificamente estabelecidos, a disponibilidade de métodos analíticos para quantificação de parâmetros, as tecnologias de tratamento disponíveis para remoção de compostos tóxicos aos níveis desejados e fatores políticos, econômicos e sociais do país. Portanto, o estabelecimento dos padrões de qualidade da água potável não é conduzido somente por toxicologistas, mas por especialistas de diferentes áreas (UMBUZEIRO, 2012).

Historicamente, a potabilidade da água vem sendo pautada principalmente em parâmetros microbiológicos. Entretanto, a presença de resíduos de compostos químicos na água traz preocupações quanto à regulamentação desses compostos (UMBUZEIRO, 2012). O monitoramento ambiental dos denominados “microcontaminantes orgânicos”, que recebem essa nomenclatura pelo fato de serem detectados em ambientes aquáticos e outras matrizes

ambientais em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ a ng/L , vem recebendo atenção da comunidade científica devido aos indícios de toxicidade aquática, genotoxicidade, alteração endócrina, indução de resistência a antimicrobianos, dentre outros (UMBUZEIRO, 2012). Podemos incluir nesse grupo de contaminantes pesticidas, fármacos de diversas classes, substâncias presentes em produtos de limpeza e higiene (surfactantes, fragrâncias e antissépticos), hormônios naturais e/ou sintéticos excretados por humanos e outros animais, compostos aplicados na produção de resinas e plásticos, entre outros (BRANDT; AQUINO; BASTOS; 2019). A Figura 1 esquematiza possíveis rotas de contaminação dos corpos da água e exposição humana a fármacos e desreguladores endócrinos.



ETE e ETDI: Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA: Estação de Tratamento de Água

Figura 1. Rotas de contaminação e exposição humana a fármacos e desreguladores endócrinos. Fonte: DE AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013.

Sabe-se que não é possível avaliar todas as substâncias presentes na água destinada ao consumo humano, embora o número de parâmetros legislados tenha aumentado significativamente nos últimos anos (UMBUZEIRO, 2012). Atualmente, o padrão de potabilidade definido pela Portaria de Consolidação N° 5 regulamenta o valor máximo permitido de um número limitado de substâncias orgânicas a agrotóxicos, constantes na Tabela A1 (Anexo), e apenas o atendimento desse conjunto de parâmetros não garante a completa segurança da água. Dessa forma, é de extrema importância o monitoramento das especificidades locais da água para consumo humano e a tomada de ações para reduzir potenciais efeitos nocivos ao ser humano e ao meio ambiente de compostos prioritários em cada região.

2.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

As Estações de Tratamento de Água (ETAs) são conjuntos de obras civis que, através dos materiais e equipamentos adequados, tornam potável, por meio de processos físicos e químicos, a água bruta oriunda de mananciais. No Brasil, existem cerca de 7500 ETAs projetadas, em sua grande maioria, para operar com ciclo convencional completo, que inclui coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (ACHON; BARROSO; CORDEIRO, 2013).

A água bruta apresenta-se sob a forma de dispersão coloidal. A matéria em suspensão é constituída por sílica, argila, matéria orgânica finamente dividida, plâncton e outros microrganismos (COMUSA, 2020). A coagulação é uma operação unitária cuja função é a desestabilização dessa dispersão coloidal, de modo a promover a aglomeração das partículas em suspensão (CORNICIUC, 2015). Os coagulantes podem ser sais metálicos ou polieletrólitos; geralmente, são utilizados sais de alumínio e ferro. Essa etapa resulta de dois fenômenos: o primeiro consiste na reação do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva e o segundo consiste no transporte das espécies hidrolisadas até a superfície das partículas suspensas, cuja carga é negativa. Ocorre, então, a minimização e/ou eliminação das forças repulsivas que mantêm as impurezas separadas e, conseqüentemente, a formação de coágulos. O processo depende de características da água como pH, temperatura, cor verdadeira, turbidez, sólidos totais dissolvidos, força iônica do meio, entre outros (KONRADT-MORAES, 2009; COMUSA, 2020).

A etapa de floculação ocorre imediatamente após a coagulação e consiste na aglutinação das partículas eletricamente desestabilizadas (coágulos), formando blocos de massa específica maior que a da água e facilmente sedimentáveis (CORNICIUC, 2015). Geralmente, utiliza-se gradientes de velocidade para aumentar o contato entre as partículas suspensas, conduzindo a um aumento do tamanho e densidade dos flocos. Nessa etapa, tem-se a remoção de cor e turbidez, carga orgânica e organismos patogênicos passíveis de coagulação (COMUSA, 2020).

O processo de coagulação-floculação está associado à sedimentação – também denominada clarificação gravítica ou decantação – que consiste na remoção de partículas mais densas do que a água que, pela ação da gravidade, se depositam no fundo dos tanques decantadores, onde forma-se uma massa sólida denominada lodo. A operação ocorre em sedimentadores, tanques retangulares ou circulares que são divididos em quatro zonas principais: entrada, sedimentação, saída e acumulação de lodo (CORNICIUC, 2015), sendo que

o lodo deve ser removido periodicamente por processos mecânicos. A operação de sedimentação pode ser substituída pela flotação, em que o princípio de separação é a flutuação dos flocos pela inserção de bolhas de ar (COMUSA, 2020).

O objetivo da etapa de desinfecção é a remoção ou inativação de microrganismos patogênicos presentes na água. Os agentes desinfetantes mais utilizados são reagentes à base de cloro, como cloro gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio. O mecanismo de inativação se dá pela destruição da estrutura celular dos microrganismos (COMUSA, 2020). A ampla aplicação do cloro como desinfetante para a obtenção de água potável levou ao surgimento de bactérias resistentes ao cloro, representando uma ameaça à saúde pública (DING *et al.*, 2019), o que traz a necessidade de explorar outros métodos de desinfecção.

Os processos convencionais são eficientes na remoção de sólidos pequenos em suspensão e matéria particulada coloidal, porém deficientes em termos de remoção de micropoluentes solúveis (DONG *et al.*, 2020). A combinação de tratamentos convencionais com tratamentos avançados tem se tornado uma alternativa viável para a remoção desses compostos.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos físico-químicos baseados na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais apresentam alto potencial padrão de redução (Reação 1) e baixa seletividade (PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007; QUIÑONES *et al.*, 2015), sendo assim altamente oxidantes. A Tabela 1 demonstra o alto poder oxidativo deste radical frente a outras espécies oxidantes conhecidas.

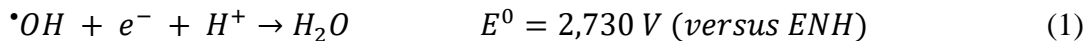


Tabela 1. Potenciais padrão de redução de espécies oxidantes.

| Espécie | E ⁰ redução (V) |
|---|----------------------------|
| Flúor (F ₂) | 2,87 |
| Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) | 2,80 |
| Ozônio (O ₃) | 2,07 |
| Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) | 1,77 |
| Hipoclorito (ClO ⁻) | 1,43 |
| Radical peridroxil (HO ₂ \cdot) | 1,42 |
| Cloro (Cl ₂) | 1,36 |
| Oxigênio (O ₂) | 1,23 |

Fonte: ARAÚJO *et al.*, 2016.

No que tange à degradação de compostos orgânicos, há grande interesse no poder oxidativo desse radical. Diferentes reações podem ocorrer, de acordo com a estrutura do contaminante: abstração de átomos de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical (PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os POAs podem ser agrupados em processos homogêneos ou heterogêneos (Figura 2). Os primeiros fazem uso de reagentes e catalisadores solúveis em água, enquanto catalisadores sólidos em suspensão ou catalisadores suportados são utilizados nos processos heterogêneos. Ainda, há sistemas que fazem uso de irradiação de luz e/ou técnicas eletroquímicas. A combinação de alguns processos pode levar a efeitos sinérgicos, aumentando as taxas de degradação de poluentes, conforme reportado por Quiñones *et al* (2015). Em seus experimentos, foram estudados, isoladamente e em combinação, os sistemas de fotólise, ozonização, oxidação fotocatalítica com Fe(III), oxidação fotocatalítica com TiO₂ e foto-Fenton para a degradação de acetaminofeno, antipirina, bisfenol A, cafeína, metoprolol e testosterona. A ozonização e a oxidação fotocatalítica com Fe (III), isoladamente, não levaram a graus significativos de mineralização. Já a aplicação simultânea desses dois sistemas resultou em alta remoção de carbono orgânico total. Da mesma forma, a combinação da ozonização com o sistema foto-Fenton (Fe (III)/H₂O₂/O₃/hv) apresentou efeito sinérgico devido à decomposição catalítica do ozônio, levando a um alto grau de mineralização (93%).

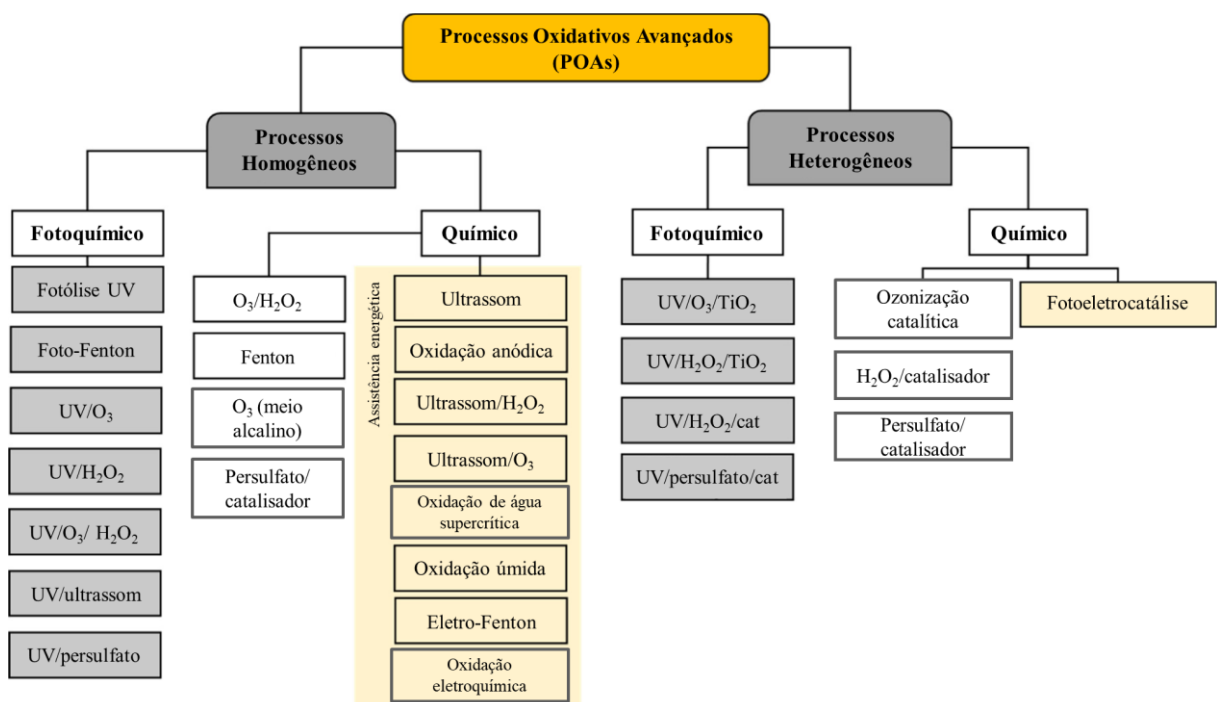


Figura 2. Categorização dos Processos Oxidativos Avançados. Adaptada de AMOR *et al.*, 2019.

2.3.1 Fotólise natural e artificial

A fotólise é definida como o processo químico pelo qual moléculas são fragmentadas a unidades menores pela absorção de energia na forma de luz (*Britannica Academic*, 2020).

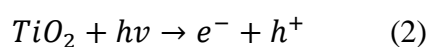
A degradação de poluentes via fotólise pode ser direta – quando há quebra das ligações da molécula alvo pela absorção direta da radiação – ou indireta. Na fotólise indireta, a incidência de radiação gera espécies reativas, como radicais hidroxila, ânions superóxido, elétrons solvatados e peróxidos, a partir de substâncias presentes no meio, como nitratos e ácidos húmicos (SEGALIN, 2015). Essas espécies reagem então com os contaminantes presentes na solução (SEGALIN, 2015). Ainda, segundo Barik e Gogate (2016), na presença de radiação ultravioleta moléculas de água podem ser quebradas em um átomo reativo de hidrogênio e um radical hidroxila.

A utilização da luz solar é por vezes limitante, uma vez que radiação abaixo de 290 nm não atinge a superfície da Terra e muitos dos contaminantes atualmente visados não absorvem significativamente radiação acima de 300 nm (QUIÑONES *et al.*, 2015). Assim, torna-se necessário o investimento em fontes de luz artificial.

2.3.2 Fotocatálise heterogênea

O interesse na utilização de processos fotocatalíticos em aplicações ambientais teve início na década de 70, quando foi reportada a oxidação do íon cianeto em solução aquosa utilizando dióxido de titânio (TiO₂) (FRANK; BARD, 1977). O TiO₂ segue sendo amplamente utilizado para esse fim, por apresentar alta estabilidade fotoquímica, baixa toxicidade e baixo custo (LI *et al.*, 2014).

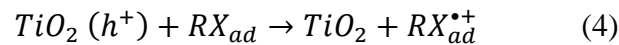
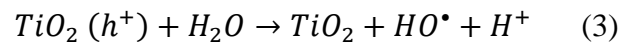
A fotocatalise heterogênea faz uso de catalisadores semicondutores e tem como princípio a incidência de luz com energia maior ou igual ao *band gap* do material utilizado, produzindo assim pares elétron-lacuna (Reação 2), que se dissociam a elétrons livres na banda de condução e lacunas na banda de valência, levando a uma série de reações (RIBEIRO *et al.*, 2015).



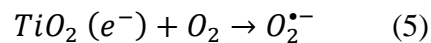
Assim, cinco etapas compõem a catálise heterogênea (HERRMANN, 1999):

1. migração das substâncias presentes na fase fluida à superfície do catalisador;
2. adsorção de pelo menos uma substância;
3. reação na fase adsorvida;
4. dessorção dos produtos;
5. remoção dos produtos da região interfacial.

Portanto, é na terceira etapa, representada pela Figura 3, que se dá a ação da irradiação e ocorrem as reações REDOX. Os elétrons gerados são transferidos a moléculas aceptoras e as lacunas positivas são “transferidas” a moléculas doadoras, ou seja, elétrons são doados ao semicondutor (HERRMANN, 1999). As lacunas (h^+) podem oxidar a água, gerando radicais hidroxila (Reação 3), ou ainda reagir diretamente com espécies adsorvidas (Reação 4) (RIBEIRO *et al.*, 2015).



Já os elétrons (e^-) reduzem o oxigênio dissolvido, gerando radicais superóxido (Reação 5) e, posteriormente, radicais hidroxila.



A fotoeficiência do sistema pode ser reduzida pela recombinação dos pares elétron-lacuna.

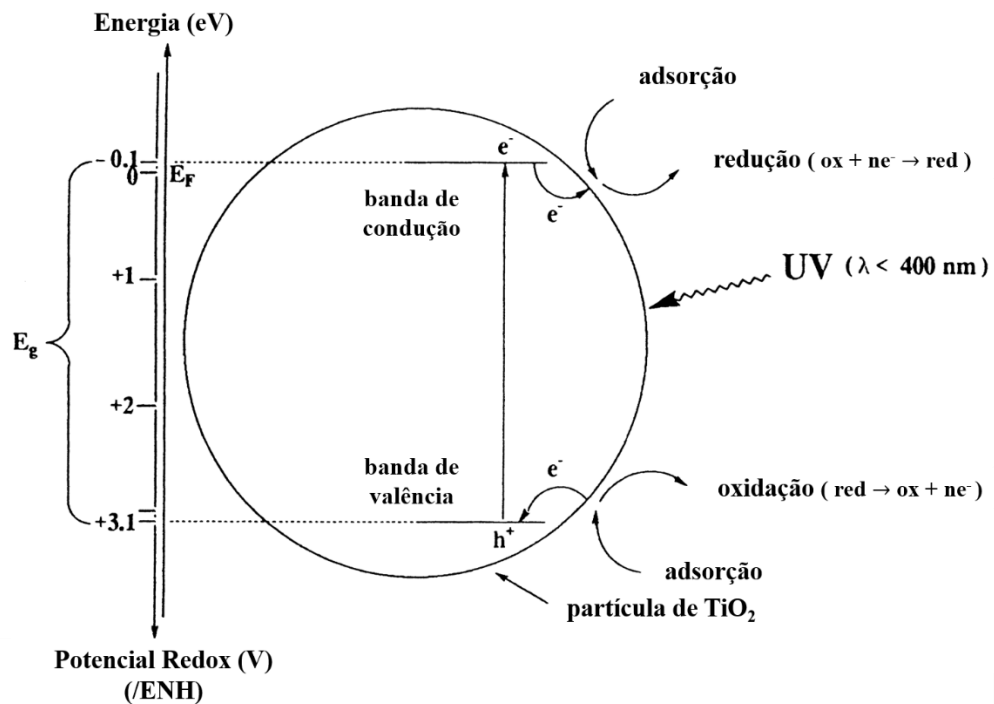
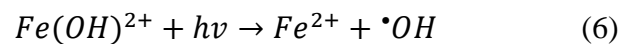


Figura 3. Esquema do processo fotocatalítico em TiO_2 . Adaptado de HERRMANN, 1999.

2.3.3 Fotocatálise homogênea

Sistemas fotocatalíticos homogêneos utilizando catalisadores de ferro, os quais são atóxicos e apresentam alta disponibilidade, têm sido amplamente estudados. A oxidação fotocatalítica do Fe(III) pode gerar aquo-complexos férricos, como o Fe(OH)^{2+} , que sob irradiação de luz está propenso a sofrer fotólise, produzindo radicais hidroxila (QUIÑONES *et al.*, 2015).



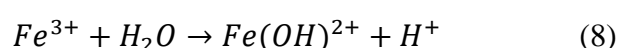
2.3.4 Fenton/Foto-Fenton

A reação de Fenton consiste na geração de radicais hidroxila a partir de sais ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conforme a Reação 7 (ESPLUGAS *et al.*, 2002), e foi reportada por Fenton há mais de um século, com a oxidação do ácido tartárico.

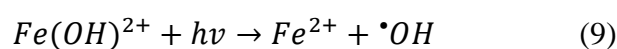


Esse sistema recebe grande atenção, uma vez que a reação ocorre à temperatura ambiente, não requer equipamentos especiais e contempla uma ampla gama de compostos (PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007).

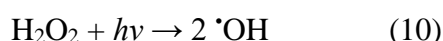
Quando se adiciona irradiação de luz ao sistema Fenton, tem-se o sistema Foto-Fenton. A irradiação inicia transferências eletrônicas que corroboram na geração de radicais hidroxila, que também podem ser gerados a partir da hidrólise de espécies férricas (Fe^{3+}). A Reação 8 representa o equilíbrio de hidrólise de aquo-complexos férricos, que ocorre com o aumento do pH, produzindo espécies hidroxiladas.



Quando se irradiam complexos de Fe (III), um elétron é promovido de um orbital do ligante a um orbital do metal. Assim, ocorre a redução do Ferro e a oxidação do ligante a um radical hidroxila (Reação 9). Ainda, o íon ferroso gerado reage com peróxido de hidrogênio, levando à tradicional Reação de Fenton (Reação 7), gerando $\cdot OH$. Assim, tem-se um ciclo em que o Fe (II) é regenerado.



Ainda, simultaneamente pode ocorrer a fotólise do H_2O_2 , representando outra fonte de radicais hidroxila (Reação 10).



A utilização da irradiação solar pode ser efetiva na reação Foto-Fenton, uma vez que a espécie $Fe(OH)^{2+}$ tem absorvância máxima no comprimento de onda de 300 nm, se estendendo até aproximadamente 400 nm. Entretanto, um grande limitante desse sistema é a estrita faixa de pH em que pode ser operado, uma vez que em pHs acima de 3 ocorre precipitação de Fe(III) e em pHs muito baixos pode ocorrer o sequestro de radicais hidroxila por cátions hidrogênio (H^+) (PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007).

2.4 O OZÔNIO

O ozônio (O_3) é um gás instável, incolor nas condições atmosféricas e com forte odor característico (MOCHI, 2010). Foi descoberto em 1840 por Christian Friedrich Schönbein durante experimentos de eletrólise de ácido sulfúrico diluído (VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012). A molécula de O_3 é uma forma alotrópica do oxigênio que, em seu estado fundamental, apresenta um ângulo obtuso de $116^\circ 45'$ e duas ligações oxigênio-oxigênio com

comprimento de ligação de $1,278 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Sua solubilidade na água, para uma pressão parcial igual a 1 atm na fase gasosa, é de 570 mg/L a 20°C (MOCHI, 2010). Na Tabela 2 são apresentadas algumas das propriedades físico-químicas do ozônio.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do ozônio.

| Propriedade | Valor |
|--|------------------------------|
| Massa molar | 47,998 g/mol |
| Ponto de ebulição | -111,9 °C |
| Ponto de fusão | -192,5 °C |
| Temperatura crítica | -12,1 °C |
| Pressão crítica | 5,46 MPa |
| Entalpia a partir de O ₂ | 142,12 kJ/mol O ₃ |
| Comprimento de onda de máxima absorção | 253,7 nm |

Fonte: (MOCHI, 2010).

O O₃ é amplamente utilizado para a desinfecção, controle de odor e remoção de cor no tratamento de água (DONG *et al.*, 2020). A ozonização é uma tecnologia bem estabelecida para o tratamento de água potável e tem sido cada vez mais utilizada para o tratamento de águas residuais (VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012). Na Tabela 3, foram estimados os números de plantas de tratamento de água que utilizam ozonização em diversos países.

Tabela 3. Número estimado de plantas de tratamento de água potável com ozônio na Europa, América do Norte e Japão (1997-2011).

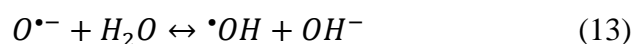
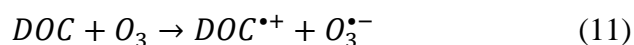
| País | Número de plantas | Número de plantas por milhão de habitantes |
|--------------------|--------------------------|---|
| Suíça | 108 | 13,8 |
| França | 700 | 10,6 |
| Canadá | 68 | 2 |
| Alemanha | >100 | 1,2 |
| Reino Unido | 50 | 0,8 |
| EUA | 200 | 0,64 |
| Japão | >50 | >0,39 |

Adaptada de VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012.

2.4.1 Ozônio como agente oxidante

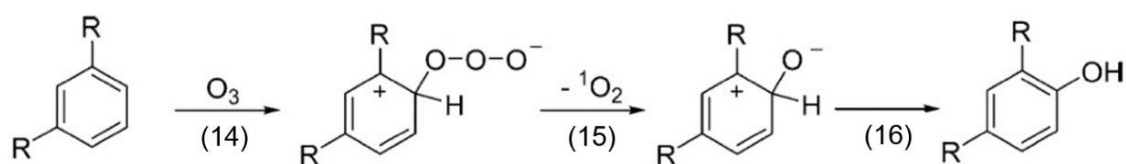
O ozônio é um oxidante seletivo que pode reagir diretamente com diversos compostos orgânicos, apresentando potencial padrão de redução $E^\circ = 2,07 \text{ V vs SHE}$ (*Standard Hydrogen Electrode*) em pHs ácidos e $E^\circ = 1,27 \text{ V}$ em meio alcalino. O ozônio reage com compostos que contém insaturações e compostos nucleofílicos, como aminas e anéis aromáticos ativados. Ainda, ele pode se decompor a radicais hidroxila (EL-TALIAWY *et al.*, 2017; QUIÑONES *et al.*, 2015).

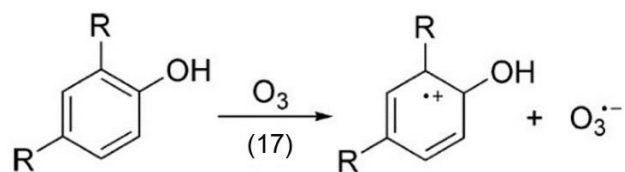
A decomposição do ozônio em soluções aquosas é desencadeada por reações de transferência de elétrons com compostos aromáticos ricos em elétrons, como Carbono Orgânico Dissolvido (*Dissolved Organic Carbon - DOC*), de acordo com a Reação (11). A presença de oxigênio leva, por fim, à formação de um radical hidroxila e um ânion hidroxila (Reações (12) e (13)). O radical hidroxila é menos seletivo do que o ozônio em si e, portanto, há um aumento na competição entre compostos alvo a serem oxidados (EL-TALIAWY *et al.*, 2017).



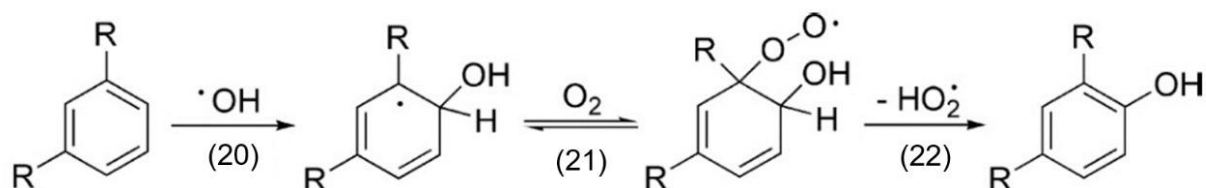
De acordo com (NÖTHER; FAHLENKAMP; VON SONNTAG, 2009), a produção de $\bullet OH$ em águas residuais é de aproximadamente 13% em relação à dose aplicada de ozônio. Uma das reações típicas de compostos aromáticos com o ozônio é a hidroxilação, e foi sugerido por Nothe *et al* (2009) que os fénois gerados são responsáveis pela produção contínua de radicais hidroxila.

A reação de compostos aromáticos com o ozônio pode formar adutos (Reação 14) e então eliminar oxigênio singlete (1O_2 , Reação 15). O zwitterion resultante então se rearranja a um fenol (Reação 16), que é oxidado por uma molécula de ozônio (Reação 17) (POCOSTALES *et al.*, 2010).

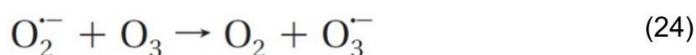




O ânion radical $\text{O}_3^{\bullet-}$ dá origem ao radical hidroxila (Reações 18 e 19), que então reage com compostos aromáticos (Reação 20). Na presença de oxigênio, o radical orgânico formado entra em equilíbrio com o radical peroxila correspondente (Reação 21), e é eliminado o radical HO_2^{\bullet} (Reação 22).



Em pH 8, o HO_2^{\bullet} é desprotonado a $\text{O}_2^{\bullet-}$, que reage rapidamente com o ozônio gerando $\text{O}_3^{\bullet-}$ e mantendo contínua a produção de OH^{\bullet} .



2.4.2 Ozônio como agente desinfetante

Os poderes de desinfecção do ozônio e do cloro foram descobertos no final do Século 19 (VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012). A primeira estação de tratamento de água que utilizou ozônio para desinfecção foi construída em 1893 em Oudshoorn, na Holanda. Alguns anos depois, em 1906, foi instalada a segunda estação de tratamento de água que utilizava ozônio em Nice, na França. Até 1914, o número de estações de tratamento de água com

aplicação de ozônio para desinfecção cresceu significativamente e, na Europa, já havia pelo menos quarenta e nove instalações (MOCHI, 2010). A cloração foi a tecnologia de desinfecção dominante por muitas décadas e apenas nos anos 70 alguns de seus defeitos, como a geração de sub-produtos clorados e a incapacidade de inativação de cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium*, tornaram-se aparentes e a desinfecção via ozonização ganhou importância (VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012).

O ozônio é um desinfetante potente que pode desativar até mesmo microrganismos resistentes a desinfetantes convencionais, como protozoários (ALJUNDI, 2011). DING *et al.* (2019) demonstraram em seus experimentos que a desinfecção via ozonização é efetiva para a inativação de bactérias e esporos resistentes ao cloro. Os ácidos desoxirribonucleico e ribonucleico (DNA e RNA, respectivamente) são os principais alvos do ozônio para a inativação de microrganismos. Os componentes reativos dos ácidos nucleicos são as bases nitrogenadas: timina, citosina, adenina e guanina no DNA; a uracila substitui a timina em vírus que contêm RNA ao invés de DNA (Figura 4). Na timina e possivelmente na uracila e na citosina, o sítio reativo é a ligação dupla entre carbonos (VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012).

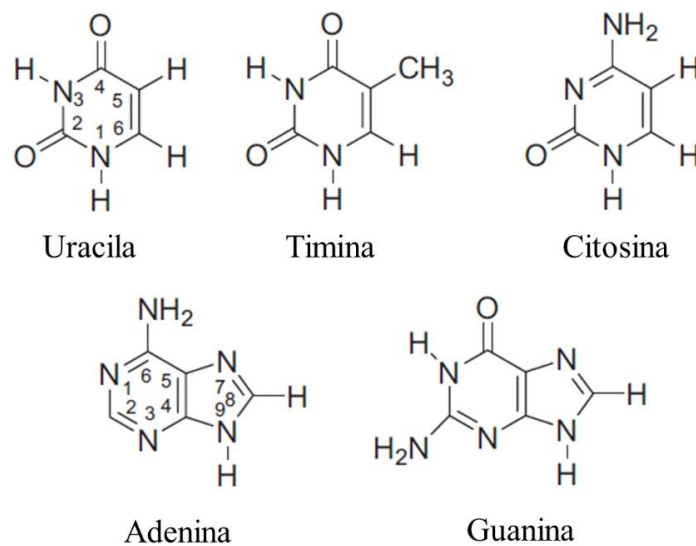


Figura 4. Estrutura molecular das bases nitrogenadas. Adaptado de VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012.

3 CENÁRIO ATUAL

3.1 O SISTEMA DE TRATAMENTO E ABASTECIMENTO DE ÁGUA EM PORTO ALEGRE

Em Porto Alegre (POA), o órgão responsável pela captação, tratamento e distribuição de água, bem como pela fiscalização, melhoramento e ampliação desses serviços, é o Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE). A água bruta, a qual é captada integralmente no Lago Guaíba e não apresenta um padrão de qualidade adequado ao consumo humano, deve passar por uma série de processos para que atenda aos padrões de potabilidade estabelecidos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5/17 do Ministério da Saúde.

O município de POA conta com seis Estações de Bombeamento de Água Bruta (EBABs; Tabela 4), seis ETAs (Tabela 5), 87 Estações de Bombeamento de Água Tratada (EBATs) e 101 reservatórios, com capacidade total de armazenagem de aproximadamente 200 milhões de litros de água tratada. Em 2018, o volume total de água tratada pelas seis ETAs operantes foi de 205.935.759 m³ (DMAE, 2020).

A Figura 5 ilustra a região de abrangência de cada sistema de abastecimento de água de POA, bem como a localização das estações de tratamento e estações de bombeamento de água que atendem a esses sistemas.

Tabela 4. Estações de Bombeamento de Água Bruta (EBABs) em Porto Alegre.

| EBAB | Localização da EBAB | Localização da captação | Vazão máxima (L/s) | ETA abastecida |
|--------------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------|-----------------------------------|
| EBAB Moinhos de Vento | Av. Voluntários da Pátria, 2100 | da EBAB em linha reta até o Porto | 2000 | ETA Moinhos de Vento |
| EBAB Menino Deus | Av. Borges de Medeiros, 2003 | em linha reta da EBAB para o Lago Guaíba | 3000 | ETA José Loureiro da Silva |
| EBAB Tristeza | Av. Guaíba, 2201 | dentro do Clube Veleiros do Sul | 450 | ETA Tristeza |
| EBAB Belém Novo | Beco Copacabana, nº 4 | no fim do Beco Copacabana | 1000 | ETA Belém Novo |
| EBAB São João | Av. Voluntários da Pátria, 2100 | da EBAB em linha reta até o Porto | 2600 | ETA São João |
| EBAB Francisco de Lemos Pinto | Rua Capitão Coelho, 115 | nos fundos da Estação | 100 | ETA Francisco Lemos Pinto |

Fonte: DMAE, 2020.

Tabela 5. Estações de Tratamento de Água (ETAs) em Porto Alegre.

| ETA | Localização | Recalque de água bruta (L/s) | Floculação, Decantação e Filtração (L/s) | Vazão máxima atual (L/s) | Capacidade do reservatório (m³) | População abastecida (nº de habitantes) |
|---|----------------------------------|-------------------------------------|---|---------------------------------|---|--|
| Moinhos de Vento | Rua 24 de Outubro, 200 | 2000 | 2000 | 2000 | 30000 | 167053 |
| Belém Novo | Av. Inácio Antônio da Silva, 300 | 1000 | 1000 | 1000 | 4000 | 244665 |
| Francisco Lemos Pinto¹ | Rua Capitão Coelho, 151 | 33 | 22 | 100 | 287 | 5800 |
| José Loureiro da Silva² | Rua Barão do Guaíba, 781 | 3000 | 2600 | 3000 | 15000 | 543708 |
| São João | Rua Couto de Magalhães, 1700 | 4000 | 4000 | 4000 | 15000 | 474825 |
| Tristeza | Praça Araé, s/nº | 450 | 450 | 450 | 2400 | 45808 |

¹Ilha da Pintada; ²Menino Deus.

Fonte: DMAE, 2020.

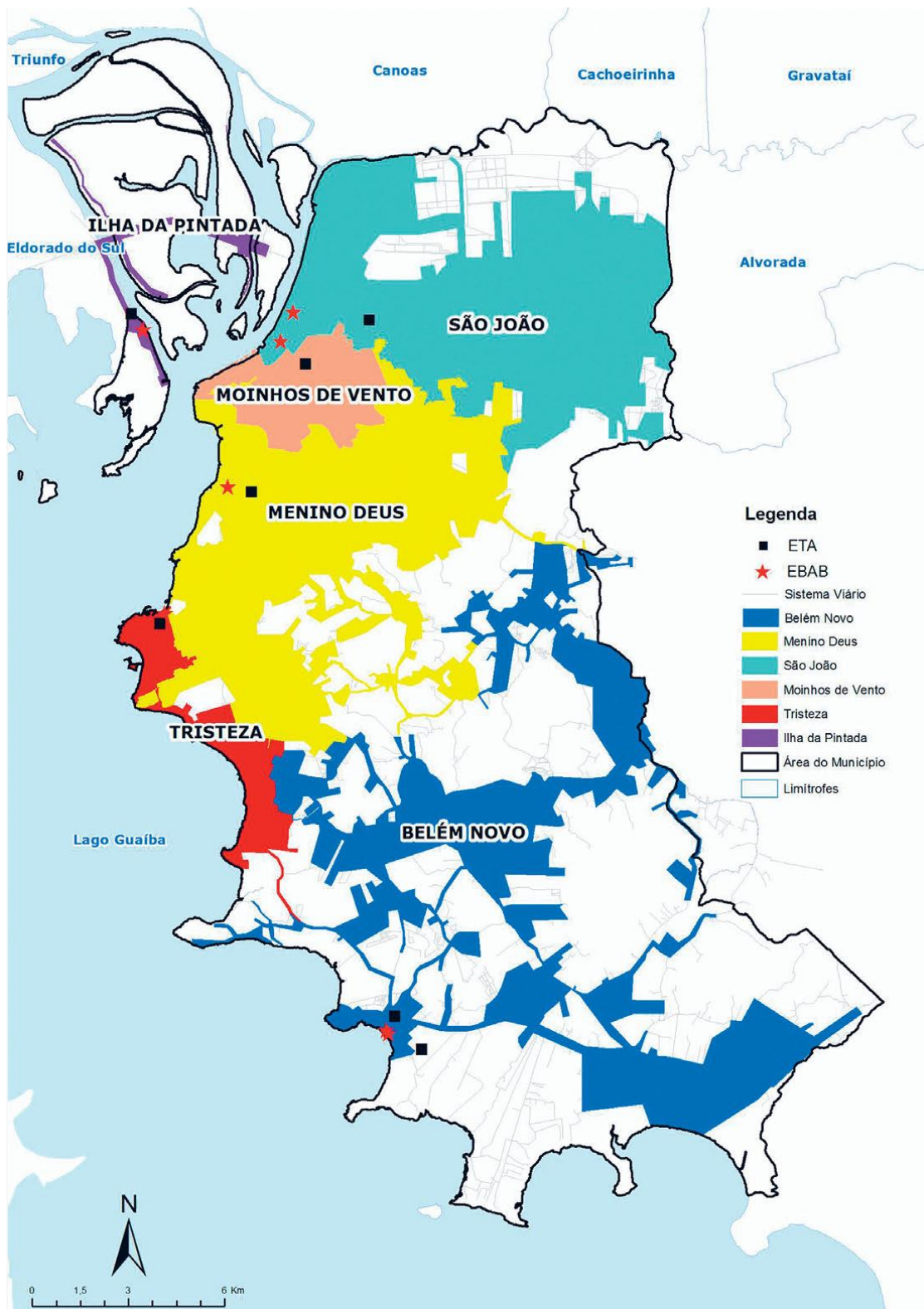


Figura 5. Sistemas de abastecimento de água de Porto Alegre – ETAs e EBABs. Fonte: DMAE, 2015.

Antes de chegar ao consumidor, a água passa por um tratamento que envolve nove etapas:

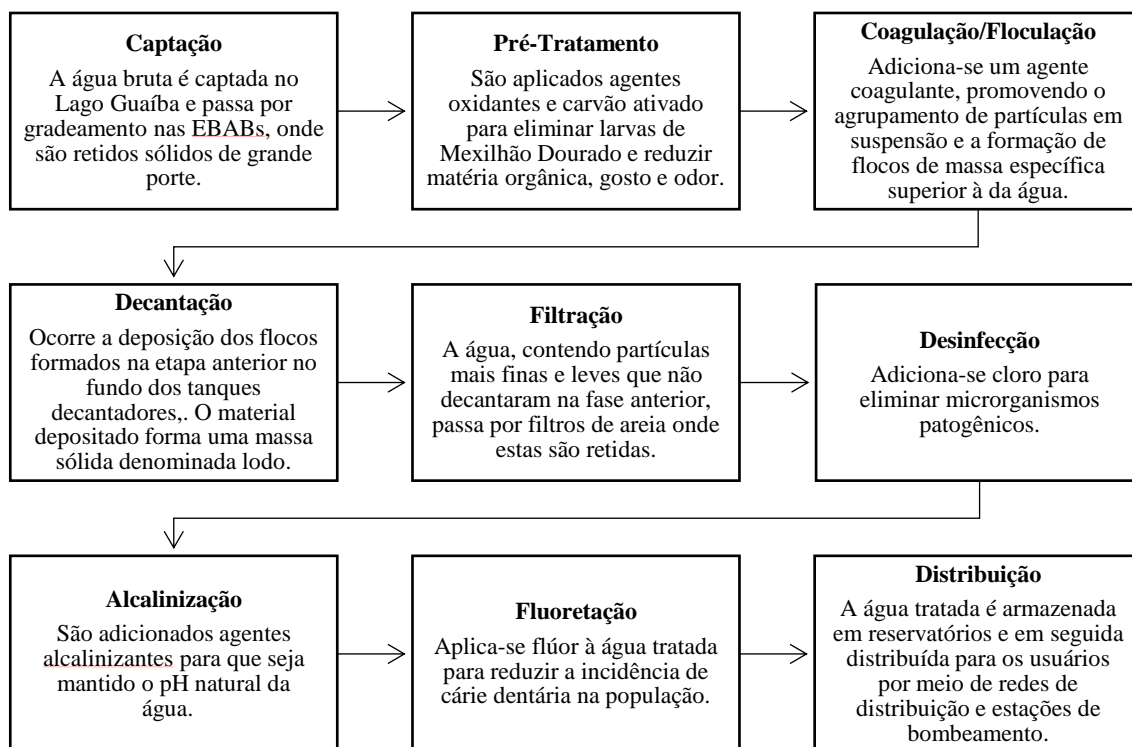


Figura 6. Fluxograma contendo as etapas do tratamento de água realizado pelo DMAE, da captação à distribuição. Fonte: DMAE, 2020; CONAMA, 2020.

Todas as ETAs operam com ciclo completo, que inclui coagulação, floculação, decantação e filtração. Há, porém, pequenas variações, descritas na Tabela 6, nas características dos processos realizados em cada uma delas.

Tabela 6. Características dos processos de cada ETA do município de Porto Alegre.

| Processo | ETA Moinhos de Vento | ETA São João | ETA Menino Deus | ETA Belém Novo | ETA Ilha da Pintada | ETA Tristeza |
|----------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------------|---|-------------------------------------|---------------------------------|
| Coagulação | Sulfato de alumínio/PAC | Sulfato de alumínio c/ polieletrólito não iônico auxiliar/PAC | Sulfato de alumínio | Sulfato de alumínio c/ polieletrólito não iônico auxiliar/PAC | Sulfato de alumínio/PAC | Sulfato de alumínio/PAC |
| Floculação | Fluxo hidráulico | Por contato em manto de lodo | Fluxo mecânico | Por contato em manto de lodo | Por contato | Fluxo hidráulico |
| Decantação | Convencional | Acelerado tipo Superpulsator | Convencional | Acelerado tipo Superpulsator | Filtro de fluxo vertical ascendente | Convencional |
| Filtração | Filtração rápida por gravidade | Filtração rápida por gravidade | Filtração rápida por gravidade | Filtração rápida por gravidade | Filtração rápida por gravidade | Filtração rápida por gravidade |
| Desinfecção | Cloro gás, inter e pós-cloração | Cloro gás, inter e pós-cloração | Cloro gás, inter e pós-cloração | Cloro gás, inter e pós-cloração | Cloro gás, inter e pós-cloração | Cloro gás, inter e pós-cloração |
| Fluoretação | Ácido fluossilícico | Ácido fluossilícico | Ácido fluossilícico | Ácido fluossilícico | Ácido fluossilícico | Ácido fluossilícico |
| Alcalinização | Hidróxido de sódio | Hidróxido de sódio | Cal hidratada | Hidróxido de sódio | Hidróxido de sódio | Hidróxido de sódio |
| Remoção de Micropoluentes | Carvão ativado, dióxido de cloro | Carvão ativado (eventual), dióxido de cloro | Carvão ativado (eventual) | Carvão ativado (eventual) | Carvão ativado (eventual) | Carvão ativado (eventual) |

Fonte: DMAE, 2015.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

A partir de base de dados existentes na literatura, avaliar a ozonização como sistema adicional de tratamento em uma Estação de Tratamento de Água, como alternativa para remoção de compostos orgânicos.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar os processos utilizados para o tratamento convencional nas ETAs da cidade de Porto Alegre;
- Identificar na literatura e relatar os processos oxidativos avançados utilizados em tratamento de água;
- Comparar a eficiência do sistema de tratamento de água convencional, da ozonização e de POAs no que se refere à remoção de micropoluentes orgânicos, a partir de resultados relatados em artigos científicos selecionados;
- Identificar as tecnologias detidas por empresas fabricantes de unidades comerciais de ozonização;
- Avaliar a viabilidade técnica da incorporação do processo de ozonização no sistema convencional de uma ETA, com base em resultados de estudos encontrados na literatura;
- Elaborar proposta tecnológica para a inserção do sistema de ozonização em uma ETA.

5 METODOLOGIA

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do trabalho se deu por pesquisa em literatura científica, como artigos, acessados através dos portais de periódicos Capes e *Science Direct*, além de teses, dissertações e livros disponíveis *online*. As palavras-chave designadas para a busca de fontes dentro do escopo do trabalho foram *ozônio, ozonização, estação de tratamento de água, estação de tratamento de efluentes e processos oxidativos avançados*. Delimitou-se uma fronteira temporal para a coleta de dados (2010-2020), dando preferência a trabalhos publicados a partir do ano de 2015.

Para fins investigativos e comparativos, foram selecionados quatro artigos publicados a partir de 2017 em revistas científicas de classe A1. Cada artigo traz uma diferente abordagem de tratamento de água para o estudo da eficiência de remoção de poluentes orgânicos: (i) tratamento convencional, filtração com carvão ativado e infiltração artificial (TRÖGER *et al.*, 2020); (ii) pré-ozonização e pós-ozonização (YANG *et al.*, 2017); (iii) ozonização (DONG *et al.*, 2020) e (iv) ozonização, eletro-peroxônio e ozonização com fotólise (YAO *et al.*, 2018). A metodologia de cada artigo será descrita na seção 5.2.

5.1.1 Condições instrumentais para a análise dos compostos de interesse

Em todos os trabalhos avaliados, os compostos de interesse monitorados para avaliar a eficiência de remoção do tratamento foram contaminantes orgânicos. Para estes compostos, a abordagem instrumental utilizada foi o uso de métodos cromatográficos. As condições detalhadas de cada metodologia empregada estão descritas na Tabela B1 (anexo).

5.1.2 Unidades comerciais de desinfecção por ozonização

Para o levantamento e avaliação das unidades comerciais de ozonização, foram selecionadas quatro empresas: Xylem, Primozone, Pinnacle e Philozon. A seleção se deu com base em estudos de caso divulgados nos portais *Water Online* e Portal Tratamento de Água e na menção das unidades em artigos científicos. Foram analisados os *websites* das empresas e as brochuras contendo informações sobre seus produtos.

5.2 METODOLOGIAS EMPREGADAS NOS ARTIGOS SELECIONADOS

5.2.1 Artigo 1: Tratamento convencional, filtração com carvão ativado e infiltração artificial - TRÖGER *et al.*, 2020

Nesse trabalho, os autores avaliaram a ocorrência e a remoção de micropoluentes orgânicos (MPOs) na água potável obtida pelo tratamento de água captada no Rio Göta Älv, na Suécia. Para isso, eles analisaram amostras de água bruta e tratada de sete ETAs que fazem uso da água desse rio. Os processos utilizados pelas ETAs são os sistemas convencionais de coagulação, floculação e filtração e três delas possuem tratamentos adicionais de filtração lenta em areia, infiltração artificial ou ultra-filtração. Quatro destas plantas utilizam filtros de carvão ativado granulado (*Granulated Activated Carbon - GAC*). A partir destas operações unitárias, as ETAs foram categorizadas em três grupos:

- I. Tratamento convencional (n = 2)
- II. Uso de filtro de carvão ativado granulado (n = 4)
- III. Uso de infiltração artificial (n = 1)

Os fluxogramas de processo de cada grupo estão representados na Tabela 8.

Para avaliar a eficiência dos processos na remoção de micropoluentes orgânicos, os autores utilizaram metodologia para análise de 163 compostos, incluindo fármacos (n = 48), pesticidas (n = 79), alquilas per e polifluorinadas (PFASs, n = 13), retardantes de chama (n = 11), ftalatos (n = 3), um aditivo alimentar (n = 1), drogas de abuso (n = 3) e benzotriazóis/benzotiazóis (n = 5).

A eficiência de remoção dos MPOs foi calculada pela razão entre a concentração do MPO na água tratada e a concentração do MPO na água bruta.

5.2.2 Artigo 2: Pré-ozonização e pós-ozonização - YANG *et al.*, 2017

Nesse estudo, os autores compararam a eficácia dos sistemas de pré e pós ozonização na remoção de contaminantes orgânicos. Um sistema piloto - composto por unidades em sequência de pré-ozonização, coagulação, sedimentação, filtração em areia, pós-ozonização e carvão ativado biológico (*Biological Activated Carbon - BAC*) - abastecido com água do Rio Huangpu (Xangai, China), foi desenvolvido para operar nos dois modos de ozonização. Colunas de aço inoxidável foram utilizadas como reatores de contato dos sistemas de ozonização, com entrada de ozônio pela parte inferior através de um prato poroso de titânio. O ozônio foi gerado

in situ. A vazão de alimentação de água bruta para o tanque de pré-ozonização foi de 1 m³/h, com tempo de contato de 5 minutos. Já o tempo de contato no tanque de pós-ozonização foi de 15 minutos.

A coagulação foi conduzida em um reator de floculação mecânico de aço inoxidável de quatro câmaras. A sedimentação ocorreu em um tanque de folhas oblíquas, com ângulo de 60° e carga superficial de 3,6 m³/(m² h). Uma coluna de acrílico preenchida com areia de quartzo foi usada para a filtração e o tratamento com carvão ativado biológico foi realizado em uma coluna de aço inoxidável preenchida com GAC, o qual foi previamente utilizado por um ano para garantir o esgotamento de sua capacidade de adsorção. O fluxograma de processos da planta piloto encontra-se na Tabela 8 e as condições das operações unitárias são descritas na Tabela 9.

O sistema operou em dois modos: modo pré-ozonização (excluindo o sistema de pós-ozonização) e pós-ozonização (excluindo a pré-ozonização). A eficiência de cada sistema foi avaliada em função da dose de ozônio utilizada, a qual variou entre 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0 mg/L, com tempo de operação de uma semana para cada condição.

Para avaliar a eficiência dos processos, 120 micropoluentes, incluindo compostos causadores de odor (n = 54), pesticidas (n = 25), fármacos (n = 27) e compostos perfluorinados (PFCs, n = 14), foram analisados. Também foram avaliadas as variações na demanda química de oxigênio (*Chemical Oxygen Demand* - COD), carbono orgânico dissolvido (*Dissolved Organic Carbon* - DOC) e concentrações de brometo e bromato. As amostras foram coletadas após diferentes etapas dos tratamentos. Os pontos de amostragem para o sistema de pré-ozonização foram água bruta, efluente da filtração em areia e efluente da filtração em BAC. Já para o segundo sistema, os pontos de coleta incluíram água bruta, efluente de pós-ozonização e efluente de filtração em BAC.

5.2.3 Artigo 3: Ozonização - DONG *et al.*, 2020

Nesse estudo, DONG *et al.* (2020) investigaram a ocorrência e remoção de 29 pesticidas em quatro ETAs situadas na bacia do Rio Huangpu (China) entre 2018 e 2019, cobrindo primavera, verão, outono e inverno. Seis carbamatos, dois benzimidazóis, seis nicotinas e amidas, dois organofosfatos, nove triazóis e mais seis compostos não categorizados compuseram o grupo de pesticidas avaliados.

Todas as estações de tratamento investigadas têm ozonização e BAC como tratamentos avançados, além dos tratamentos convencionais, e suas operações unitárias seguem a mesma ordenação (Tabela 8). As diferenças entre os sistemas estão nos parâmetros dos processos, que estão descritos na Tabela 7. Ainda, uma das ETAs (D) possui um sistema de ultra-filtração.

Tabela 7. Especificações dos parâmetros utilizados por DONG *et al.* (2020) em seus experimentos.

| ETA | Ozonização | | | BAC | | |
|----------|------------------------|-------------|--|--|------------------|--|
| | tempo de contato (min) | dose (mg/L) | volume de água tratada (m ³ h ⁻¹) | velocidade de filtração (m h ⁻¹) | retrolavagem (d) | volume de água tratada (m ³ h ⁻¹) |
| A | 18 | 0,8-1 | 9000 | 10 | 4-6 | 17460 |
| B | 15 | 1-1,5 | 3000-5000 | 8,6 | 2 | 3000-5000 |
| C | 20 | 0,6-0,8 | 12500 | 7,8 | 60-65 | 12500 |
| D | 38 | 0,5-1 | 1050 | 10 | 5-7 | 2100 |

Para avaliar a contribuição de cada etapa do processo na eficiência do sistema, os autores utilizaram amostras de água de seis diferentes pontos: água bruta, efluentes da sedimentação, da filtração, da ozonização e do tratamento com BAC e água tratada final.

5.2.4 Artigo 4: Ozonização, eletro-peroxônio e ozonização com fotólise - YAO *et al.*, 2018

Os autores desenvolveram um sistema piloto utilizado para comparar a eficiência de três processos de oxidação avançados baseados em ozônio para a remoção de micropoluentes orgânicos em águas subterrâneas, águas superficiais e efluentes de tratamento secundário de esgoto. Os sistemas avaliados foram a ozonização convencional, a ozonização com fotólise (O₃/UV) e o eletro-peroxônio (EP). Este último sistema combina a ozonização com a geração eletroquímica *in situ* de peróxido de hidrogênio, que pode aumentar a taxa de geração de radicais hidroxila pela decomposição do ozônio.

O sistema foi equipado com três reatores cilíndricos idênticos em paralelo, onde ocorreram as reações relativas a cada processo. A alimentação de água se deu de forma contínua através da base dos reatores, enquanto a água tratada foi descarregada pelo topo. Uma mistura de oxigênio e ozônio, produzida a partir de um gerador de ozônio alimentado por oxigênio puro, foi continuamente pulverizada através da base dos reatores. Os reatores relativos aos processos EP e O₃/UV foram equipados com um par de eletrodos e uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, respectivamente (Figura 7).

Oito compostos que possuem diferentes reatividades ao ozônio foram adicionados às águas de alimentação: seis fármacos (diclofenaco, naproxeno, genfibrozila, bezafibrato, ibuprofeno e cloranfenicol), um pesticida (ácido clofíbrico) e o ácido p-clorobenzoico (p-CBA). Os sistemas foram comparados levando em consideração a eficiência de remoção dos micropoluentes, a eficiência energética e a formação de bromato.

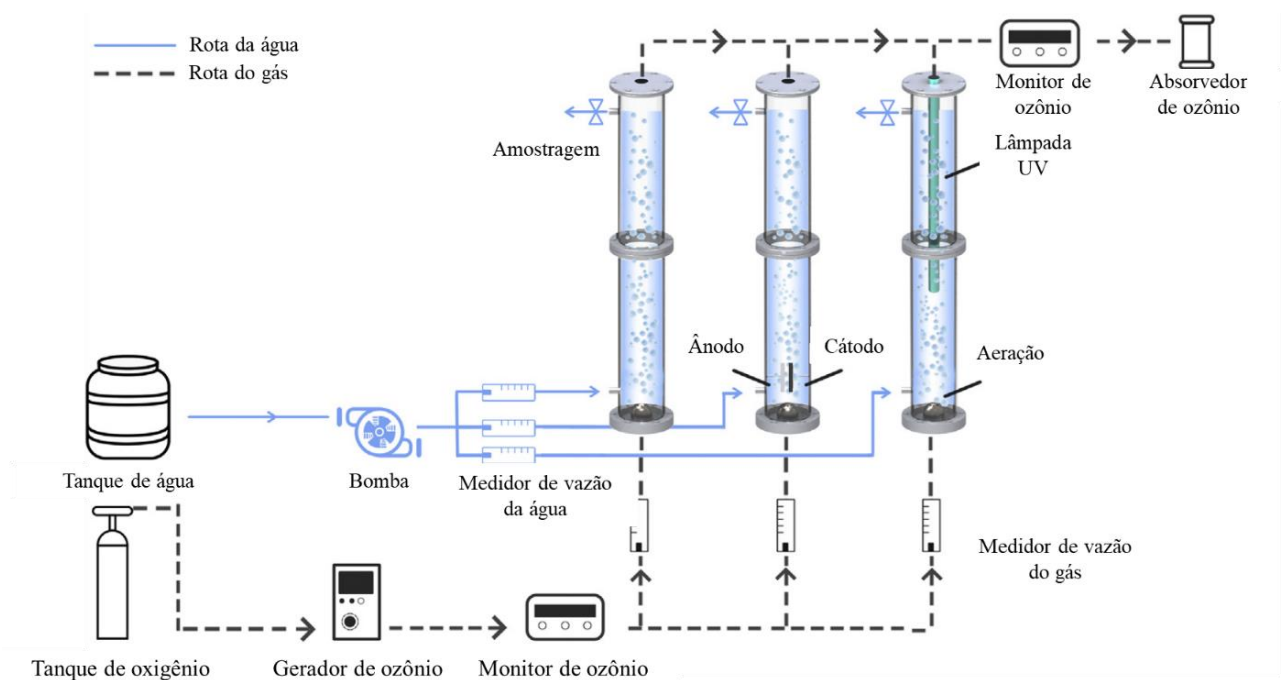


Figura 7. Montagem experimental dos sistemas de ozonização convencional, eletro-peroxônio e ozonização/fotólise utilizados por YAO *et al.* (2018).

5.2.5 Ementa dos sistemas estudados

Na Tabela 8, são mostrados os sistemas de tratamento de água estudados, como base para elaboração da proposta tecnológica apresentada no presente trabalho.

Tabela 8. Fluxogramas dos sistemas utilizados nos artigos estudados.

| Referência | TRÖGER <i>et al.</i> , 2020 | | | YANG <i>et al.</i> , 2017 |
|---|--|---|---|---|
| Etapas dos sistemas de tratamento avaliados | <p>I</p> <pre> graph TD A[Pré-filtração] --> B[Coagulação] B --> C[Sedimentação] C --> D[Filtração em areia] D --> E[Irradiação UV] E --> F[Cloração] </pre> | <p>II</p> <pre> graph TD A[Pré-filtração] --> B[Coagulação] B --> C[Sedimentação] C --> D[Filtração em areia] D --> E[GAC] E --> F[Irradiação UV] F --> G[Cloração] </pre> | <p>III</p> <pre> graph TD A[Infiltração artificial] --> B[Coagulação] B --> C[Sedimentação] C --> D[Irradiação UV] </pre> | <pre> graph TD A[Pré-ozonização] --> B[Coagulação] B --> C[Sedimentação] C --> D[Filtração em areia] D --> E[Pós-ozonização] E --> F[BAC] </pre> |
| | Referência | DONG <i>et al.</i> , 2020 | | YAO <i>et al.</i> , 2018 |
| Etapas dos sistemas de tratamento avaliados | <pre> graph TD A[Coagulação] --> B[Sedimentação] B --> C[Filtração em areia] C --> D[Ozonização] D --> E[BAC] </pre> | | <pre> graph LR A[Sistema piloto] --> B[Ozonização convencional] A --> C[Eleto-peroxone] A --> D[Ozonização/fotólise] </pre> | |

Todos os sistemas de tratamento fizeram uso dos processos de coagulação e sedimentação, com exceção do sistema piloto utilizado por YAO *et al.* (2018), que avaliou apenas os sistemas baseados em ozônio.

5.3 PROPOSTA TECNOLÓGICA

O presente trabalho propõe avaliar a viabilidade da inserção de uma unidade de ozonização em uma estação de tratamento de água a partir de dados técnicos da literatura, considerando os resultados apresentados em artigos selecionados após uma vasta pesquisa bibliográfica.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos pelos autores serão apresentados individualmente, considerando os parâmetros avaliados por cada um deles, e em seguida os diferentes sistemas abordados nesse estudo serão comparados entre si para o fim de estabelecer uma proposta tecnológica para o uso do ozônio no tratamento de água.

6.1 RESULTADOS DOS ARTIGOS ESTUDADOS

6.1.1 Artigo 1: Tratamento convencional, filtração com carvão ativado e infiltração artificial - TRÖGER *et al.*, 2020

Dentre os 163 compostos analisados, 27 compostos foram detectados em água bruta e/ou tratada (oito fármacos, sete PFASs, sete pesticidas, um aditivo alimentar, um retardante de chama, uma droga de abuso e dois benzotriazóis). Na água do rio, os MPOs que mais contribuíram para a concentração total foram a cafeína (23–54 ng/L), a lidocaína (9,5–13 ng/L), a carbamazepina (5,2–13 ng/L) e o metoprolol (4,5–9,5 ng/L).

A eficiência de remoção média, considerando as sete ETAs e todos os MPOs detectados, foi de $55\% \pm 12\%$. Para os PFASs, a eficiência de remoção foi menor ($18\% \pm 11\%$) do que para os demais MPOs ($67\% \pm 12\%$). Em todos os tratamentos estudados, a eficiência de remoção dos PFASs não ultrapassou 80%. Por outro lado, os compostos atenolol, carbendazim e ciprodinil foram removidos para concentrações abaixo do limite de detecção (*Limit of Detection* – LOD). Na Figura 8, são listados os compostos cuja eficiência de remoção foi maior ou menor que 80% para os três sistemas.

A planta que fez uso de infiltração artificial demonstrou a maior eficiência média de remoção ($67\% \pm 37\%$), seguida pelas plantas que utilizaram GAC, com eficiência média de remoção de 60% (intervalo de 49% a 63% e desvios padrão de 34% a 37%). As ETAs com tratamentos adicionais (infiltração artificial ou GAC) apresentaram eficiências de remoção significativamente maiores do que as duas ETAs de sistema convencional, cujas eficiências médias foram de $41\% \pm 38\%$ e $35\% \pm 37\%$, sugerindo que os primeiros sistemas são melhores se levando em consideração a remoção de MPOs. Entretanto, o uso de infiltração artificial foi realizado por apenas uma ETA, levando a maior incerteza dos resultados.

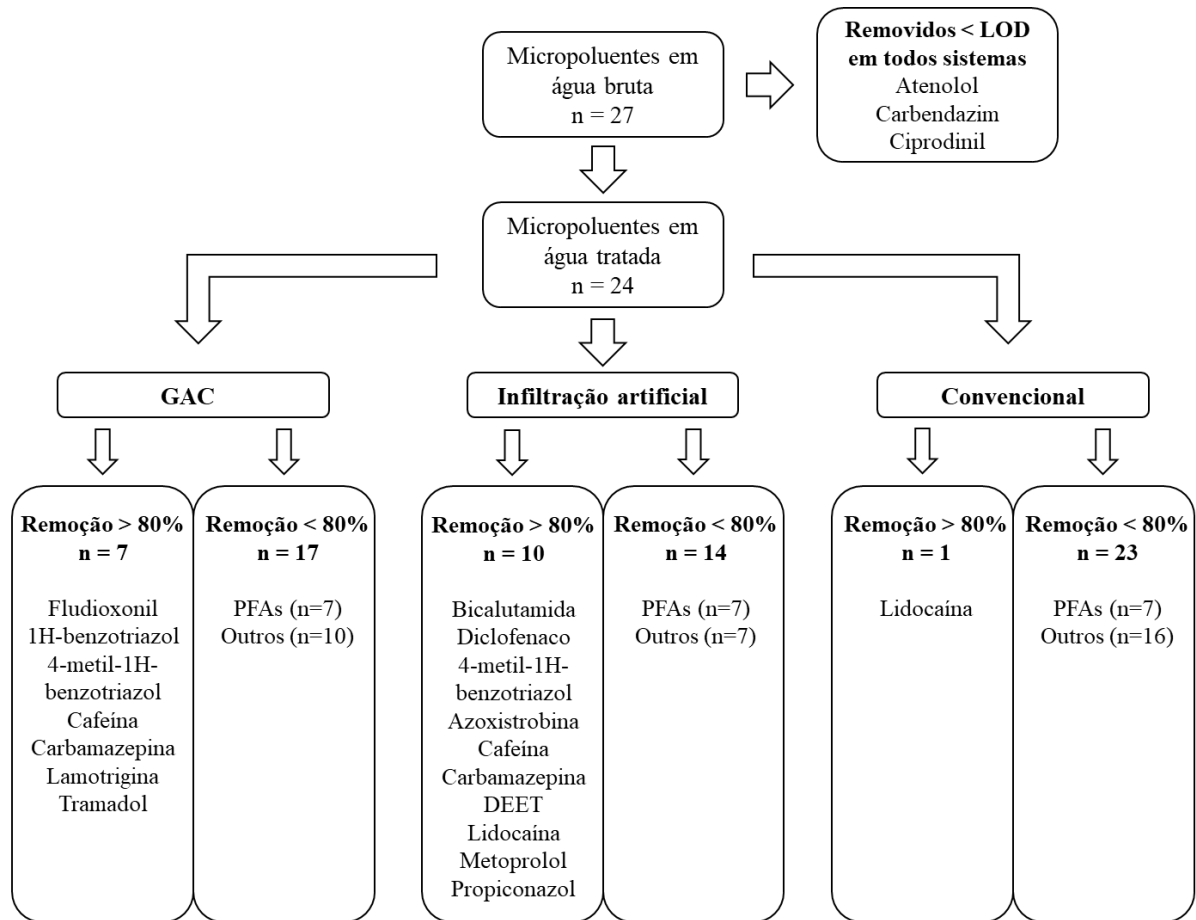


Figura 8. Eficiências de remoção dos compostos estudados por TRÖGER *et al.* (2020) por meio dos sistemas de tratamento GAC, infiltração artificial ou convencional.

6.1.2 Artigo 2: Pré-ozonização e pós-ozonização - YANG *et al.*, 2017

As amostras de água bruta apresentaram COD entre 4,50 e 6,84 mg/L. A combinação das operações de coagulação e filtração em areia mostrou-se relativamente efetiva na remoção de COD, a qual foi superior a 40% para a matriz estudada. No sistema de pré-ozonização, a eficiência de remoção manteve-se praticamente constante (55%) até a aplicação da maior dose de ozônio (3,0 mg/L). Já para o sistema de pós-ozonização, cuja remoção foi de 60% com dose de 2,0 mg/L de O₃, a eficiência de remoção aumentou com o aumento da dose de ozônio (Figura 9). Em ambos os casos, maior remoção de COD sucedeu após filtração em BAC, o que foi atrelado à biodegradação dos compostos. Assim, o maior contribuinte para remoção de COD no sistema de pós-ozonização foi o aumento da biodegradabilidade dos compostos orgânicos, enquanto no sistema de pré-ozonização, a coagulação, a qual foi possivelmente aprimorada pela ozonização, foi responsabilizada pela maior remoção. Os sistemas apresentaram comportamento similar para remoção de DOC.

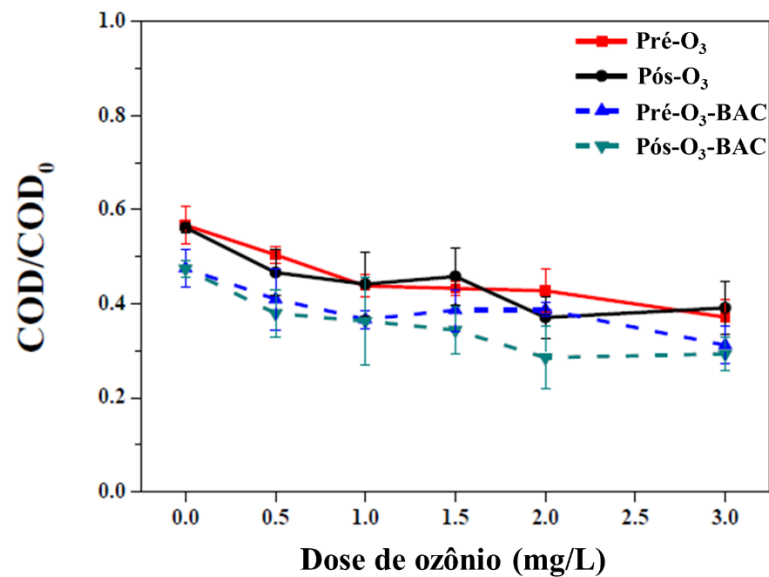


Figura 9. Influência da dose de ozônio na remoção de COD para os sistemas de pré-ozonização e pós-ozonização, com e sem BAC (YANG *et al.*, 2017).

De acordo com os autores, o Rio Huangpu tem histórico de problemas de gosto e odor. Por isso, foi realizada análise de perfil de gosto (*Flavor Profile Analysis – FPA*) antes e depois dos tratamentos. Os odores característicos do rio, sépticos e terrosos, foram reduzidos para níveis abaixo do aceitável para água potável ($FPA \leq 3$) com ambos os tratamentos, sendo eliminados por completo após filtração em BAC. Nove compostos causadores de odor foram detectados na água do rio por meio de análises cromatográficas. Em ambos os modos de operação, a remoção desses compostos aumentou com o aumento da dose de ozônio. A eficiência da pós-ozonização foi um pouco melhor que a da pré-ozonização. Após BAC, os compostos foram removidos quase que por completo.

Dos 27 fármacos analisados, 14 foram detectados na água do rio. Os dois sistemas de ozonização tiveram eficiências similares na remoção dos oito principais compostos alvo (sulfadiazina, cafeína, trimetoprim, sulfametazina, metoprolol, sulfametoxazol, carbamazepina e eritromicina). Em ambos os modos, foram obtidas eficiências de remoção acima de 88% para seis dos oito compostos (exceto cafeína e metoprolol) com a menor dose de ozônio (1,0 mg/L). Com uma dose de 2 mg/L, foram obtidas eficiências de remoção acima de 97,6%, exceto para a cafeína.

Dez dos 25 pesticidas investigados foram detectados em água bruta (diclorvós, fenobucarbe, monocrotofós, hexaclorozeno, dimetoato, atrazina, clorotalonil, acetocloro, clorpirifós e machete). Os modos de pré e pós ozonização apresentaram comportamentos

similares na remoção dos pesticidas, com eficiências de remoção acima de 40% com a aplicação de 1,5 mg/L de ozônio. A pós-ozonização foi novamente favorecida pelo aumento da dose de O₃. Após tratamento com BAC, cerca de 30% dos resíduos de pesticidas permaneceram na água para ambos os modos de operação. Os compostos perfluorinados não foram efetivamente removidos pelos processos utilizados neste trabalho. As taxas de reação desses compostos com radicais hidroxila são lentas, portanto, esse comportamento já era previsto.

Os níveis de brometo na água bruta variaram entre 140,4 e 196,5 mg/L. Não foi gerado bromato no modo de pré-ozonização, nem mesmo quando aplicada a maior dose de ozônio. Já no modo de pós-ozonização, 6,0 mg/L e 14,0 mg/L de bromato foram gerados com doses de 2,0 e 3,0 mg/L, respectivamente, indicando que, para a matriz estudada, não devem ser administradas doses maiores do que 2,0 mg/L para esse sistema.

6.1.3 Artigo 3: Ozonização - DONG *et al.*, 2020

Vinte dos 29 pesticidas analisados foram detectados em todas as amostras de água bruta. Já nas amostras de água tratada, o número de pesticidas detectados em todas as amostras caiu para 12. Os 12 pesticidas com maiores frequências de detecção foram selecionados para analisar as concentrações após diferentes tratamentos.

As eficiências de remoção dos processos convencionais foram relativamente baixas. Apenas cinco pesticidas atingiram remoção de 50% após coagulação, sedimentação e filtração (fenobucarbe – 55,1%; tiabendazol - 70,7%; carbendazim – 65,3%; dimetoato – 55,2% e azoxistrobina – 68,0%). Devido à alta massa molar e hidrofobicidade, esses compostos estão propensos a adsorver em partículas suspensas na água, o que explicaria sua remoção por processos convencionais.

Após os processos de tratamento avançados, houve aumento na eficiência de remoção dos pesticidas. A remoção do pesticida isocarbofós foi a maior, atingindo 94,6%, seguido do tiabendazol e isoprotilano, ambos removidos em 94,4%. Os benzimidazóis, organofosfatos e outros atingiram remoções de 70%, enquanto a nicotina e as amidas tiveram remoções relativamente baixas.

Para avaliar a contribuição de cada etapa de tratamento, foram selecionados os quatro pesticidas detectados em maior concentração (carbendazim, isoprotilano, tebuconazol e

isocarbofós) e suas concentrações no influente e efluente das operações foram comparadas. Após a etapa de ozonização, as concentrações dos pesticidas foram reduzidas em 33,6% (carbendazim), 32% (isoprotilolano), 18,4% (tebuconazol) e 30,5% (isocarbofós). É importante ressaltar que esses quatro compostos possuem grupos reativos ao ozônio (grupos anilina ou ligações duplas) e o controle de um grupo de compostos mais abrangente, incluindo compostos resistentes ao ozônio, suscitaria uma discussão mais confiável e representativa do processo.

O tratamento com BAC após a ozonização também aumentou significativamente a remoção dos pesticidas. As eficiências de remoção nessa etapa foram de 58,1% para o carbendazim, 26,8% para o isoprotilolano, 36,7% para o tebuconazol e 23,6% para o isocarbofós. Quando as temperaturas de operação são mais baixas (inverno), a eficiência desse sistema pode ser prejudicada pela inibição do metabolismo dos microorganismos responsáveis pela biodegradação. Por isso, a contribuição do tratamento BAC para a eficiência dos sistemas decaiu significativamente no inverno (Figura 10), enquanto a ozonização teve papel predominante. Em geral, a contribuição dos processos de tratamento avançados para a remoção dos pesticidas foi consideravelmente maior do que a contribuição dos processos convencionais.

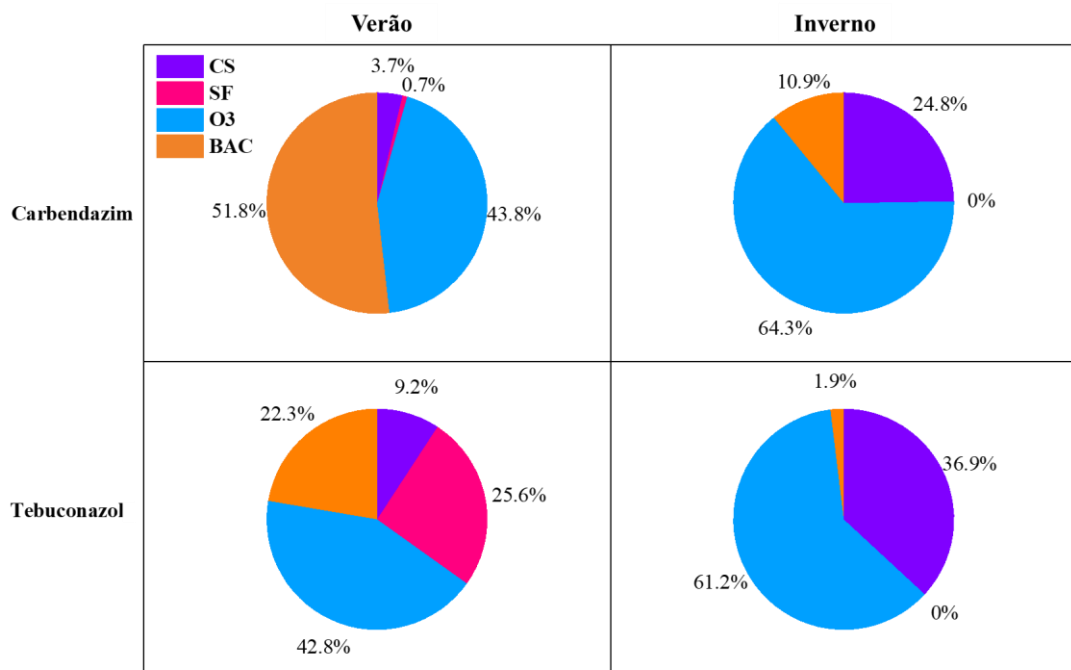


Figura 10. Contribuição dos processos utilizados por DONG *et al.* (2020) para a eficiência de remoção dos pesticidas estudados (CS = coagulação e sedimentação; SF = filtração; O3 = ozonização; BAC = carvão ativado biológico).

6.1.4 Artigo 4: Ozonização, eletro-peroxônio e ozonização com fotólise - YAO *et al.*, 2018

Os resultados desse estudo foram analisados levando em consideração a reatividade ao ozônio dos compostos selecionados e as diferentes matrizes submetidas aos tratamentos. Para as três matrizes, os compostos reativos (diclofenaco, naproxeno e genfibrozil) foram quase totalmente removidos por meio dos três processos com dose específica de ozônio de 1,5 mg O₃/mg DOC, e o bezafibrato, cuja reatividade é moderada, teve remoções superiores a 90%. Já as eficiências de remoção dos compostos resistentes ao ozônio (ibuprofeno, ácido clofibrico, p-CBA e cloranfenicol) foram menores. Com a mesma dose específica de ozônio, a eficiência de remoção desses compostos em água superficial por meio da ozonização convencional variou entre 68% e 91%. Os processos E-peroxônio e ozonização/fotólise resultaram em eficiências de remoção superiores em até 43% em relação à ozonização convencional para a água subterrânea e em até 15% para a água superficial. Para o efluente secundário, a diferença não foi significativa (<10%).

Os autores estimaram o consumo de ozônio em cada processo através da medição de ozônio residual na saída dos reatores. Esse estudo permitiu associar os processos EP e O₃/UV a um maior consumo de O₃, seja pela oxidação direta dos contaminantes ou por sua decomposição a radicais hidroxila pelo peróxido de hidrogênio ou pela irradiação. A hipótese de que houve maior geração de radicais hidroxila está de acordo com os resultados obtidos para a remoção dos compostos resistentes ao ozônio. Assim, assumiu-se que a concentração de radicais hidroxila disponíveis aumentou consideravelmente em 155-206% (águas subterrâneas) e 65-74% (águas superficiais) durante os processos E-peroxone e UV/O₃ em comparação com a ozonização convencional.

A avaliação da eficiência energética, calculada a partir da energia necessária para reduzir em uma ordem de grandeza a concentração de um poluente em 1 m³ de água, permitiu complementar os resultados obtidos. O uso de EP mostrou-se vantajoso em relação à ozonização convencional apenas no abatimento dos contaminantes resistentes. Já a demanda energética do sistema O₃/UV foi de quatro a dez vezes maior do que para os outros processos, o que reduz significativamente sua eficiência energética.

O sistema EP se mostrou eficaz também no combate à geração de bromato, limitando sua produção a concentrações não detectáveis com a aplicação de correntes a partir de 100 mA para a dose específica de ozônio de 1,5 mg/mg DOC. Durante a ozonização convencional sob

as mesmas condições operacionais, foram obtidas conversões do brometo (adicionado antes do tratamento) a bromato de 18% a 34%. O aumento da dose de O₃ aplicada à água superficial levou a um aumento na geração de bromato.

6.1.5 Discussão

Na Tabela 9 são apresentadas as características dos sistemas utilizados nos artigos estudados e os resultados obtidos em cada um deles. Foi demonstrada a viabilidade da utilização do ozônio no tratamento de água em termos da eficiência de remoção de micropoluentes orgânicos. A eficiência dos sistemas convencionais para esse fim foi menor do que a eficiência dos processos avançados (ozonização, BAC, EP, O₃/UV). Além disso, a redução da concentração dos contaminantes na água tratada por processos convencionais está associada à adsorção dos mesmos em partículas suspensas na água (DONG *et al.*, 2020), ou seja, ocorre uma troca de fase dos compostos ao invés de degradação. Já os processos baseados na oxidação dos MPOs podem levar à mineralização ou ao aumento da biodegradabilidade destes compostos (AHMED *et al.*, 2017), por reações de oxidação que são bem conhecidas nos mecanismos de reação da química orgânica. No caso de reações de oxidação com radical [•]OH, que é a espécie reativa para os processos aqui descritos, os compostos orgânicos são oxidados por meio de reações de adição, reações de abstração de hidrogênio ou reações de transferência de elétrons (VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012), podendo chegar à completa mineralização (CO₂, H₂O e íons inorgânicos).

A diversidade de matrizes tratadas pelo conjunto dos sistemas abordados nos artigos incita uma reflexão quanto à influência da composição da água bruta na eficiência do tratamento. Da mesma forma, a etapa em que é inserida a operação de ozonização governa os resultados, uma vez que há mudanças em parâmetros como a quantidade de matéria orgânica dissolvida na água e, conseqüentemente, nas reações que regem a degradação dos contaminantes e na demanda de ozônio para se obter bons resultados.

A transformação do ozônio em radicais hidroxila está relacionada à presença de DOC na matriz, conforme foi descrito na Seção 2.4.1. Assim, a pré-ozonização poderia levar a uma maior produção de radicais hidroxila em relação a pós-ozonização com a aplicação da mesma dose de ozônio (YANG *et al.*, 2017), uma vez que nessa etapa há maior concentração de DOC no influente. Isso pode ser interessante para compostos resistentes ao ozônio, que em geral

apresentam constantes de velocidade de reação maiores para radicais hidroxila do que para o ozônio molecular (EL-TALIAWY *et al.*, 2017; YAO *et al.*, 2018).

A utilização dos processos avançados de oxidação baseados em ozônio (eletro-peroxônio e ozonização/fotólise) mostrou-se dispensável dentro do escopo deste projeto tecnológico, visto que o aumento da eficiência de remoção de MPOs em água superficial em relação à ozonização convencional não foi tão significativa (15%). Ademais, a geração de H₂O₂ *in situ* encurta o tempo de vida do ozônio molecular (YAO *et al.*, 2018), que é o maior responsável pela desinfecção da água no processo de ozonização (VON GUNTEN, 2003).

Os autores frisaram a importância do monitoramento de bromato, que é um subproduto potencialmente carcinogênico da ozonização (VON GUNTEN, 2003), e de outros subprodutos de desinfecção potencialmente tóxicos. As condições de operação de plantas de tratamento de água utilizando a ozonização devem ser otimizadas levando em consideração também a redução desses riscos.

Tabela 9. Características dos sistemas utilizados nos artigos estudados, parâmetros avaliados e resultados obtidos.

| Artigo | País | Matriz | Contaminantes alvo | Parâmetros avaliados | Sistema de tratamento | Especificações dos processos | Resultados |
|---|--------|---|--|---------------------------------|---|--|---|
| 1 (TRÖGER <i>et al.</i> , 2020) | Suécia | Água do rio Göta Älv (água bruta e água tratada de sete ETAs) | 163 micro poluentes orgânicos: fármacos (48), pesticidas (79), alquilas per e polifluorinadas (13), retardantes de chama (11), ftalatos (3), aditivo alimentar (1), drogas (3) e benzos (5). | Eficiência de remoção dos MPOs. | Convencional (filtração, coagulação, floculação, irradiação UV, desinfecção) | Coagulação: Alumínio Desinfecção: Cloro | Eficiência média de remoção: 37,6% Eficiência de remoção acima de 80%: 1 composto Eficiência de remoção abaixo de 80%: 23 compostos |
| | | | | | Convencional (filtração, coagulação, floculação, irradiação UV, desinfecção) + filtros de carvão ativado granulado | Coagulação: Alumínio Desinfecção: Cloro Volume de carvão ativado: 58 a 73 m ² | Eficiência média de remoção: 60,3% Eficiência de remoção acima de 80%: 7 compostos Eficiência de remoção abaixo de 80%: 17 compostos |
| | | | | | Infiltração artificial + convencional (filtração, coagulação, floculação, irradiação UV) | Coagulação: Alumínio Tempo de infiltração: 10-31 dias | Eficiência média de remoção: 67% Eficiência de remoção acima de 80%: 10 compostos Eficiência de remoção abaixo de 80%: 14 compostos |

| | | | | | | | |
|---|--------------|---|--|--|--|---|--|
| <p>2 (YANG <i>et al.</i>, 2017)</p> | <p>China</p> | <p>Água do rio Huangpu (água bruta e água tratada).</p> | <p>120 micro poluentes: compostos causadores de odor, pesticidas, fármacos e compostos perfluorinados (PFCs).</p> <p>Número de contaminantes detectados: 14</p> | <p>Eficiência de remoção dos MPOs, demanda química de oxigênio (COD_{Mn}), carbono orgânico dissolvido (DOC), brometo e bromato, gosto e odor.</p> | <p>Pré-ozonização: pré-ozonização, coagulação, sedimentação, filtração em areia e carvão ativado biológico.</p> | <p>Coagulação Sulfato de Alumínio Dose: 40 mg/L Condições: mistura rápida (150 rpm) por 1 min, mistura lenta (100 rpm) por 6 min, mistura a 60 rpm por 6 min e a 30 rpm por 6 min</p> <p>Sedimentação Tempo: 30 min Duração de descarga de lodo: 24h</p> <p>Filtração (areia) Velocidade: 8 m/h Lavagem: diária</p> <p>Filtração (carvão ativado) Velocidade: 8 m/h Lavagem: a cada 7 dias</p> <p>Ozonização Tempo de contato: 5 min Dose de ozônio: variável entre 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 e 3.0 mg/L</p> | <p>Remoção de COD: 55% com 3,0 mg O₃/L.</p> <p>Remoção de odor: completa após BAC.</p> <p>Remoção de MPOs (R): R > 97,6% para 7 fármacos R > 70% para pesticidas</p> <p>Formação de bromato: não detectada.</p> |
|---|--------------|---|--|--|--|---|--|

| | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|---|
| | | | | | <p>Pós-ozonização: coagulação, sedimentação, filtração em areia, ozonização e carvão ativado biológico.</p> | <p>Coagulação, sedimentação, filtração (areia) e filtração (carvão ativado): mesmas condições do modo pré-ozonização.</p> | <p>Remoção de COD: 60% com 2,0 mg O₃/L</p> <p>Remoção de odor: completa após BAC.</p> <p>Remoção de MPOs: R > 97,6% para 7 fármacos R > 70% para pesticidas</p> <p>Formação de bromato: 14,0 mg/L com 3,0 mg O₃/L</p> |
| | | | | | | <p>Ozonização Tempo de contato: 15 min Dose de ozônio: variável entre 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 e 3.0 mg/L</p> | |

| | | | | | | | |
|--|--------------|---|---|---|---|--|--|
| <p>3 (DONG <i>et al.</i>, 2020)</p> | <p>China</p> | <p>Água do rio Huangpu (água bruta e água tratada).</p> | <p>29 pesticidas. Número de contaminantes detectados: 20</p> | <p>Eficiência de remoção dos pesticidas, contribuição de cada etapa dos sistemas.</p> | <p>Convencional (coagulação, sedimentação e filtração) + ozonização e carvão ativado biológico</p> | <p>Tabela 7.</p> | <p>Remoção de MPOs pelos processos convencionais: R > 50% para 5 de 12 pesticidas. Remoção de MPOs pelos processos avançados: R > 94% para 3 de 12 pesticidas; R > 70% para benzimidazóis, organofosfatos e outros</p> |
| <p>4 (YAO <i>et al.</i>, 2018)</p> | <p>China</p> | <p>Águas subterrâneas, águas superficiais e efluentes de águas residuais secundárias.</p> | <p>Diclofenaco, naproxeno, gemfibrozil, bezafibrate, ibuprofeno, ácido clofibrico, cloranfenicol e ácido p-clorobenzoico (p-CBA).</p> | <p>Eficiência de remoção dos MPOs, eficiência energética na remoção dos MPOs e formação de bromato.</p> | <p>Ozonização convencional (O₃)</p> <p>Foto-Ozonização (UV/O₃)</p> <p>Eletro-peroxone (O₃/H₂O₂)</p> | <p>Vazão de água: 28 – 113 L/h Tempo de residência: 5 – 20 min Vazão de O₃: 0,2 L/min Dose de ozônio: 1,0 - 2,0 mg O₃/mg DOC</p> <p>Fonte UV: lâmpada de mercúrio de baixa pressão</p> <p>Ânodo: Placa de Ti revestida com RuO₂ / IrO₂ Cátodo: eletrodo de carbono-PTFE Corrente aplicada: 50 - 200 mA</p> | <p>Remoção de compostos reativos para os três sistemas: R ≅ 100%</p> <p>Remoção de compostos resistentes via ozonização convencional: 68% < R < 91% Aumento da eficiência de remoção via UV/O₃ e O₃/H₂O₂ para águas superficiais: 15%</p> <p>Formação de bromato: 18%-34% para o sistema convencional; inibida com aplicação de 100 mA no sistema O₃/H₂O₂</p> |

6.2 SISTEMAS COMERCIAIS DE DESINFECÇÃO POR OZONIZAÇÃO

Dada sua alta reatividade e, conseqüentemente, difícil transporte e armazenamento, o ozônio é geralmente gerado *in situ* para uso imediato. Os sistemas de geração de O₃ podem utilizar ar ou oxigênio puro como alimentação. O ar precisa passar por um pré-tratamento incluindo filtração, compressão, resfriamento e desumidificação. A produção comercial de ozônio é mais comumente realizada pela passagem de ar ou oxigênio por entre dois eletrodos submetidos a alta diferença de potencial, processo conhecido como “descarga de corona”. A energia fornecida pelo campo elétrico aplicado rompe as ligações duplas das moléculas de O₂, gerando dois átomos de oxigênio que reagem com outras moléculas de O₂ formando as moléculas de O₃ (JÚNIOR, 2018). Para grandes instalações, os geradores de descarga corona são requeridos, pois são capazes de gerar altas concentrações de ozônio, necessárias para suficiente solubilização do ozônio para satisfazer as demandas de ozônio no tratamento (BILA, 2005).

Foi realizado um levantamento das tecnologias disponibilizadas por empresas que fabricam geradores de ozônio (Tabela 10). Sistemas modulares, em que não se tem apenas uma célula geradora de ozônio, e sim diversas células de menor capacidade, que podem ser ativadas ou desativadas conforme a demanda, se mostraram uma tendência com a finalidade de reduzir custos energéticos. Esses sistemas também reduzem custos relacionados a geradores reserva, visto que, quando o funcionamento de uma célula geradora é interrompido, a capacidade das outras células não é prejudicada. Assim, o gerador em *stand-by* precisa comportar a capacidade de uma célula apenas, ao contrário de sistemas geradores de ozônio convencionais, em que o gerador em *stand-by* deve suprir toda a demanda de ozônio da planta.

A efetividade dos sistemas de ozonização para tratamento de água depende do contato líquido/gás através da transferência de massa do ozônio da fase gás para a fase líquida. Assim, a utilização de sistemas difusores que aumentem a área interfacial para transferência de massa é de extrema importância (SOUZA, 2016). Outro ponto importante a ser considerado é a disponibilização de um módulo de destruição de ozônio residual, pois o excesso de ozônio no ar pode provocar problemas respiratórios ao ser humano como redução da função pulmonar, inflamação das vias aéreas, ataques de asma e susceptibilidade a infecções (MOCHI, 2010).

Tabela 10. Levantamento de dados de sistemas geradores de ozônio comerciais.

| | Xylem | Primozone | Pinnacle | Philozon |
|--|---|---|---|---|
| País de origem | Estados Unidos | Suécia | Estados Unidos | Brasil |
| Sistema de geração de ozônio | Geração de ozônio por descargas elétricas silenciosas: Eletrodos <i>Effizon evo 2G</i> . | Geração de ozônio por plasma frio (método de descarga de barreira dielétrica) em reator de alumínio anodizado. | Células geradoras de ozônio <i>QuadBlock</i> ® com dielétricos de cerâmica. | Descarga de Efeito Corona: passagem de oxigênio por ambiente de descarga elétrica. |
| Capacidade de produção de ozônio (kg/h) | 2,37 – 23,81 (oxigênio) ¹ 1,29 – 12,98 (ar) ² | 0,17 – 2,88 | Até 7,6 | Até 0,1 |
| Concentração de ozônio (m%) | 6 – 15 (oxigênio) ¹ 2 - 6 (ar) ² | 10 - 20 | 8 - 14 | 6 - 8 |
| Equipamentos/recursos disponibilizados | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Controle da concentração de ozônio; ▪ Sistema de injeção de fluxo lateral; ▪ Difusores de bolhas finas; <ul style="list-style-type: none"> ▪ Tanques de degaseificação; ▪ Destruidor catalítico de ozônio. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Módulo de distribuição de ozônio: permite abastecer diferentes linhas, com doses diferentes; ▪ Sistemas de injeção de ozônio; <ul style="list-style-type: none"> ▪ Unidade termo catalítica de destruição de ozônio; ▪ Protetor de contrafluxo. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Células modulares de ozônio; ▪ Sistemas de injeção de ozônio Venturi³ ou baseados em difusão; ▪ Coleta e destruição de ozônio <i>off-gas</i>; ▪ Monitoramento de O₂/O₃ no ambiente. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Sistemas de difusão; ▪ Catalisador para destruição de ozônio residual; ▪ Sensor de vazamentos; ▪ Sistema de proteção elétrica. |
| Sistema de controle | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Sistema PLC⁴ para controle interno e monitoramento, com painel que permite | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Fornece panorama geral dos parâmetros operacionais do sistema (ex: uso de | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Painel de controle baseado em microprocessadores; | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Sistema digital microprocessado para programação e controle; |

| | Xylem | Primozone | Pinnacle | Philozon |
|--------------------------------|---|---|--|--|
| | <p>acesso rápido a parâmetros e controles do sistema;</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Monitoramento de sinais do processo; ▪ Equipado com semicondutores de última geração IGBTs⁵. | <p>oxigênio e energia) em tempo real, além de histórico de dados;</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Permite estabelecer níveis de produção de ozônio e monitorar valores críticos com segurança; ▪ Possibilidade de controle remoto. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Controle completo dos processos, incluindo <i>feedbacks</i> de ozônio dissolvido ou ORP⁶. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ajuste dos níveis de produção; ▪ Indicação áudio-visual de falha; ▪ Chave de emergência; ▪ Sinalização indicadora das células em produção. |
| Sistema de resfriamento | <p>Unidades de resfriamento por ar ou água.</p> <p>Há flexibilidade na escolha dos fornecedores de gás e na origem do oxigênio (ar, líquido ou gerado <i>in situ</i>).</p> <p>Geração <i>in situ</i> por PSA⁷.</p> | <p>Sistema de resfriamento com água de processo.</p> <p>Sistemas LOX⁸, PSA ou VSA⁹.</p> | <p>Sistema duplo de resfriamento ar/água.</p> <p>Sistemas de abastecimento de O₂ <i>in situ</i> (VSA/PSA) ou LOX.</p> | <p>Refrigeração forçada a ar.</p> <p>Possibilidade de operação com oxigênio PSA/VSA, oxigênio líquido ou ar seco.</p> |
| Fonte de oxigênio | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ozônio é produzido em ambos os lados do dielétrico, aumentando a produção e reduzindo a demanda energética; ▪ Consumo reduzido de água de resfriamento; ▪ Reservatório do gerador pode ser posicionado vertical | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Modular e escalável: é possível adicionar módulos, aumentando a capacidade conforme a demanda; ▪ Modularidade reduz demanda de geradores em <i>stand-by</i> (geradores de reserva); ▪ Unidades de energia elétrica e reatores são | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Modular e escalável: é possível adicionar módulos, aumentando a capacidade conforme a demanda; ▪ Redundância integrada; ▪ Despesas operacionais de 20 a 40% menores comparado a sistemas | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Baixo consumo de energia; ▪ Assistência técnica; ▪ Execução de protocolos de teste em todas as unidades produzidas, com aferição da concentração de ozônio gerada; |
| Diferenciais | | | | |

| | Xylem | Primozone | Pinnacle | Philozon |
|--|--|---|---|---|
| | ou horizontalmente: fácil instalação e transporte; <ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Footprint</i>¹⁰ reduzido em até 20%; | integrados com o sistema de resfriamento de água, portanto resfriados internamente, não havendo necessidade de ambiente fechado e climatizado; <ul style="list-style-type: none"> ▪ O tamanho compacto do reator promove um aumento, em relação a reatores convencionais de tubo de vidro, na eficiência de conversão de oxigênio e na pressão de saída de gás. | convencionais de ozônio; <ul style="list-style-type: none"> ▪ Compacto – <i>footprint</i> 50% menor que sistemas comparáveis. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Metodologia analítica validada para doseamento de ozônio gasoso e dissolvido. |

NOTAS

¹ Utilizando oxigênio como gás de alimentação.

² Utilizando ar como gás de alimentação.

³ Venturi: sistemas de injeção de corpo cônico que atuam succionando ozônio por diferencial de pressão.

⁴ PLC (*Programmable Logic Controller*): computador digital industrial de fácil programação que fornece controle de processos e diagnósticos de falhas.

⁵ IGBTs (*Insulated Gate Bipolar Transistor*): semicondutor de potência de alta eficiência e rápido chaveamento.

⁶ ORP (*oxidation-reduction potential*): potencial de oxidação-redução.

⁷ PSA (*Pressure Swing Adsorption*): geradores de oxigênio que utilizam a tecnologia de Adsorção com Modulação de Pressão.

⁸ LOX: oxigênio líquido.

⁹ VSA/VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*): geradores de oxigênio que utilizam a tecnologia de Adsorção com Modulação de Pressão a vácuo.

¹⁰ *Footprint*: demanda de espaço físico.

6.3 PROPOSTA TECNOLÓGICA PARA A UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Tendo em vista a eficiência do processo de ozonização na remoção de micropoluentes orgânicos, a qual foi demonstrada por meio da análise dos resultados de artigos publicados em periódicos científicos, o presente trabalho propõe avaliar a viabilidade da utilização do ozônio no tratamento de água para fins de consumo humano. A viabilidade técnica desse sistema é evidenciada pelo grande número de empresas detentoras de tecnologias voltadas para o tratamento de água e efluentes por meio de unidades de ozonização. Três alternativas quanto à inserção da ozonização no sistema de tratamento utilizado pelas ETAs de Porto Alegre foram propostas, de acordo com a estrutura da Tabela 11.

A alternativa (A) propõe a inserção da ozonização antes dos tratamentos convencionais. O influente da pré-ozonização tem tendência a apresentar maiores níveis de matéria orgânica natural (DOC, TOC) do que o influente da pós-ozonização. Assim, a decomposição do ozônio, que é desencadeada por reações de transferência de elétrons com os compostos presentes na matriz, pode ser mais acentuada no pré-tratamento, levando a uma maior geração de radicais hidroxila. Ainda, a competição entre DOC e íons hipobromito para reagir com ozônio pode reduzir a formação de bromato, o qual é potencialmente carcinogênico (YANG *et al.*, 2017). Há alta correlação entre a formação de bromato e a exposição a O₃, enquanto a presença de radicais hidroxila não exerce essa influência, conforme constatado por GUO *et al.* (2019) em seus experimentos. A pré-ozonização pode também aprimorar a eficiência da coagulação, aumentando a remoção de precursores de subprodutos de desinfecção por esse processo (YANG *et al.*, 2017).

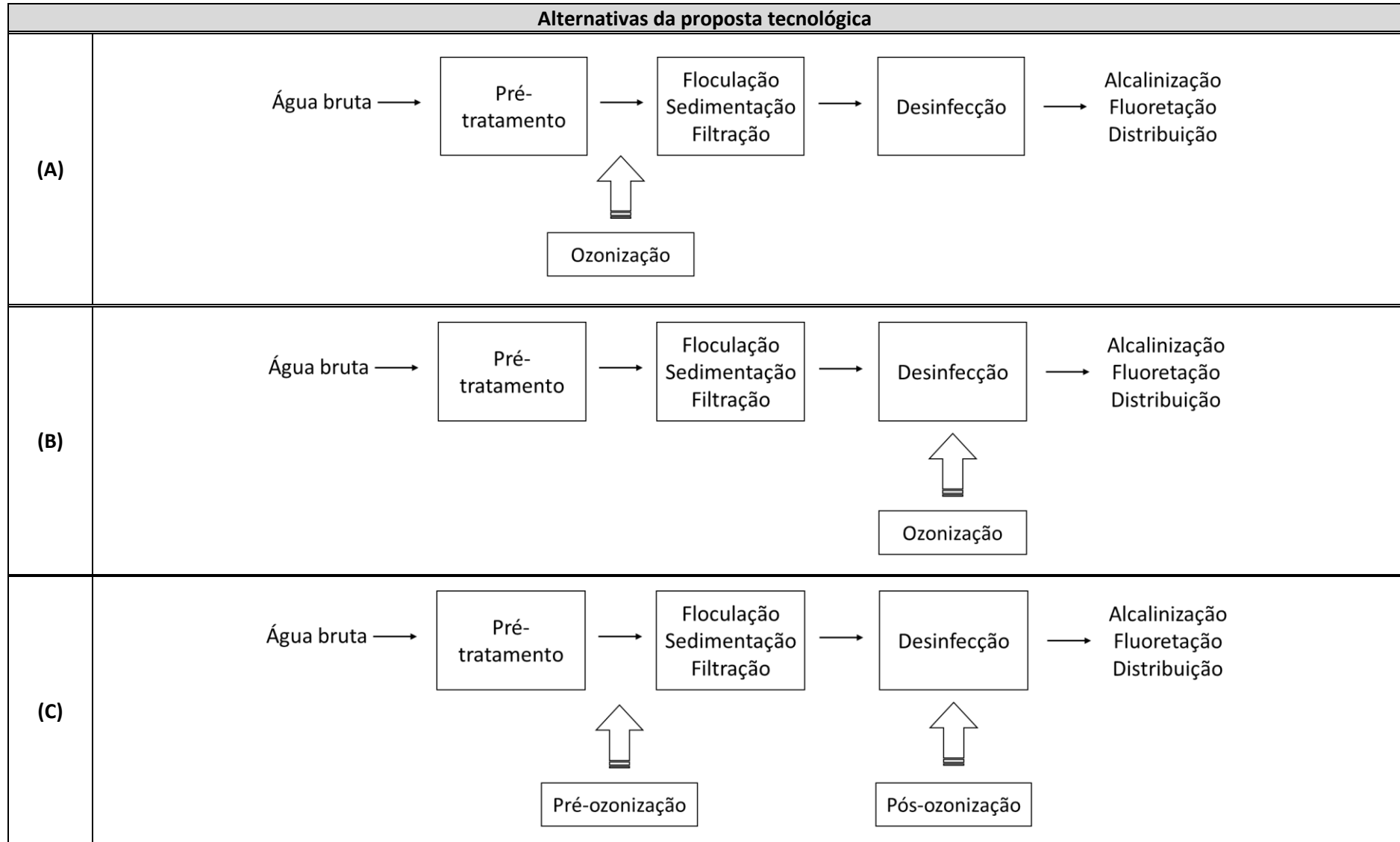
A segunda alternativa (B) propõe a inserção da ozonização após os tratamentos convencionais, como etapa de desinfecção junto à cloração. A pós-ozonização requer doses de ozônio menores do que a pré-ozonização para obter boas eficiências de remoção de compostos orgânicos, pois a presença de DOC, apesar de vantajosa em termos de geração de radicais reativos, representa uma competição para os MPOs (EL-TALIAWY *et al.*, 2017). Nessa etapa, a decomposição do ozônio não é tão acentuada, o que é importante para a desinfecção de agentes patogênicos porque, de acordo com VON GUNTEN (2003), o efeito dos radicais hidroxila na etapa de desinfecção pode ser negligenciado. Conforme dita o Artigo 34 do Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5/17 do Ministério da Saúde, “é obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/L de cloro residual livre ou 2 mg/L de cloro residual combinado ou de 0,2

mg/L de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede).” Assim, o ozônio atuaria como agente desinfetante adicional, visto que a adição de cloro é obrigatória para garantir a desinfecção e inibir o crescimento de algas ao longo da rede e nos reservatórios de água.

Por fim, a alternativa (C) propõe a inserção dos sistemas de pré e pós-oxidação concomitantemente, de forma que estes ajam como tratamentos complementares. Dessa forma, a pré-ozonização ofereceria maior contribuição na remoção de MPOs e de precursores de subprodutos de degradação prejudiciais, além de potencialmente aprimorar os processos convencionais subsequentes, enquanto a pós-ozonização, além da contribuição para a remoção de contaminantes orgânicos, atuaria como agente desinfetante com a inativação de vírus, bactérias e protozoários.

Antes da implementação do sistema de ozonização na ETA, é conveniente a instalação de um sistema piloto para testes preliminares. A título de exemplo, EL-TALIAWY *et al.* (2017), em seus experimentos, verificaram que há correlação entre a taxa de remoção de micropoluentes e parâmetros como a vazão hidráulica, a composição e o pH da matriz e a presença de íons nitrito. Ainda, a otimização de parâmetros como dose de ozônio e tempo de residência pode aprimorar o desempenho energético do sistema.

O investimento para a instalação de um sistema de ozonização parece alto, considerando que um gerador de ozônio com capacidade de produção máxima de 2,6 kg O₃/h, utilizando ar como gás de alimentação, custa aproximadamente 150 mil dólares (modelo Ozonia CFV 05, da Suez). A longo prazo, entretanto, o investimento poderá ser quitado pelas economias geradas em outras etapas do sistema de tratamento. Os experimentos de SELCUK *et al.* (2005) demonstraram que a utilização da pré-ozonização antes da etapa de coagulação pode reduzir a dose de coagulante (sulfato de alumínio) necessária para se ter a melhor remoção de matéria orgânica. Com a utilização de 22 mg/L.min de ozônio, a melhor concentração de sulfato de alumínio passou de 60 mg/L para 40 mg/L. Dessa forma, é possível estimar que a utilização de ozônio antes do tratamento convencional pode reduzir em aproximadamente 30% os custos com reagentes na etapa de coagulação. Ainda, ao utilizar o ozônio na etapa de desinfecção, os gastos com reagentes clorados serão limitados à dose mínima obrigatória de cloro residual. Por fim, o investimento poderá oferecer melhor qualidade de vida à população.

Tabela 11. Possíveis arranjos para a adição de unidades de ozonização em sistemas de tratamento de água.

6.3.1 Avaliação do impacto ambiental

Essa proposta tecnológica tem como objetivo aprimorar a qualidade da água para consumo humano, reduzindo efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos causados pela presença de resíduos de compostos orgânicos como fármacos, pesticidas, compostos causadores de odor, disruptores endócrinos, entre outros, além de aprimorar a desinfecção da água e reduzir a formação de subprodutos clorados. A ozonização de águas naturais em geral reduz a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos durante a pós-cloração (VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012). Dessa forma, espera-se que o impacto ambiental da inserção desse sistema seja positivo.

Contudo, não se pode negligenciar possíveis impactos negativos da ozonização. Produtos de transformação de contaminantes orgânicos gerados a partir de reações de degradação como a ozonização podem ser igualmente ou mais ativos que os contaminantes primários em ecossistemas aquáticos e/ou em seres humanos (DEEB *et al.*, 2017). Ainda, a formação de bromato, um potencial carcinogênico, a partir de matrizes que contêm brometo traz preocupações sobre a segurança do tratamento (YANG *et al.*, 2017).

Dessa forma, um constante monitoramento da água tratada via ozonização faz-se necessário para identificar potenciais riscos à saúde humana e ao meio ambiente, e a dosagem de ozônio deve ser controlada rigorosamente de forma a reduzir efeitos danosos. Diversos trabalhos investigam a presença de produtos de transformação de POAs em águas tratadas e superficiais e estudam metodologias para identificar esses compostos e avaliar seus riscos (BENITEZ *et al.*, 2013; DEEB *et al.*, 2017; DEEB; SCHMIDT, 2016; PAPAGEORGIU; VOUTSA; PAPADAKIS, 2014; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

7 CONCLUSÕES

O levantamento bibliográfico realizado para buscar dados relacionados à utilização de tecnologias que utilizam ozônio como sistema adicional para o tratamento de água potável mostrou a grande quantidade de artigos e manuais técnicos que apresentam esta tecnologia como alternativa, demonstrando o potencial da mesma para remoção de poluentes orgânicos.

No que se refere à disponibilidade no mercado, as informações obtidas no presente trabalho mostram que muitas empresas nacionais e internacionais já disponibilizam unidades de ozonização para este fim.

A ozonização pode ser inserida como pré-tratamento, pós-tratamento ou ambos em combinação. Considerando essas possibilidades, nesse trabalho foram sugeridas três alternativas e as implicações de cada sistema foram discutidas.

Na situação ideal, a utilização conjunta da pré e da pós ozonização seria o sistema mais adequado, pois, enquanto a primeira contribui para a remoção de MPOs através da geração de radicais hidroxila, reduz a formação de subprodutos de desinfecção e potencialmente aprimora a coagulação, a segunda tem maior papel na inativação de agentes patógenos, além da remoção de MPOs. No entanto, o custo de implantação seria elevado.

A qualidade final da água potável indiscutivelmente seria melhor, podendo reduzir problemas como gosto e odor, resíduos de fármacos e agrotóxicos recalcitrantes, e tantos outros compostos orgânicos que podem chegar até os cursos de água.

No que diz respeito ao impacto ambiental, essa proposta visa reduzir efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos causados pela presença de resíduos de compostos orgânicos. Entretanto, a formação de produtos de transformação potencialmente nocivos, como o bromato, traz a necessidade de monitorar periodicamente a água tratada via ozonização, para o fim de identificar e evitar potenciais riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Assim, o presente estudo apresenta uma base de informações que pode contribuir para avaliação da inserção da ozonização no tratamento de água potável, contribuindo para a tomada de decisões das empresas de saneamento brasileiras.

REFERÊNCIAS

ACHON, Cali Laguna; BARROSO, Marcelo Melo; CORDEIRO, Joao Sergio. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: Desafio do saneamento brasileiro. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 18, n. 2, p. 115–122, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000200003>

AHMED, Mohammad Boshir; ZHOU, John L.; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; THOMAIDIS, Nikolaos S.; XU, Jiang. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 323, p. 274–298, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>

ALJUNDI, Isam H. Bromate formation during ozonation of drinking water: A response surface methodology study. **Desalination**, [S. l.], v. 277, n. 1–3, p. 24–28, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.090>

AMOR, Carlos; MARCHÃO, Leonilde; LUCAS, Marco S.; PERES, José A. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. **Water (Switzerland)**, [S. l.], v. 11, n. 2, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w11020205>

ARAÚJO, Karla Santos de; ANTONELLI, Raissa; GAYDECZKA, Beatriz; GRANATO, Ana Claudia; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/1980-993X>

BARIK, Arati J.; GOGATE, Parag R. Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 30, p. 70–78, 2016.

BENITEZ, F. Javier; ACERO, Juan L.; REAL, Francisco J.; ROLDAN, Gloria; RODRIGUEZ, Elena. Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics, by-products formation and degradation pathways. **Water Research**, [S. l.], v. 47, n. 2, p. 870–880, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.016>

BILA, D.M. **Degradação e Remoção da Atividade Estrogênica do Desregulador Endócrino 17 β -Estradiol pelo Processo de Ozonização**. 2005. 303 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BRANDT, Emanuel M. F; AQUINO, Sérgio F.; BASTOS, Rafael K. X. **Revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação n° 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde (antiga Portaria MS N° 2914/2011): Tema II - Padrão de Potabilidade e Planos de Amostragem; Substâncias Químicas – Fármacos e Desreguladores Endócrinos**. Agosto, 2019.

BRASIL. Anexo XX da Portaria de Consolidação N° 5 do Ministério da Saúde, de 3 de outubro de 2017. Disponível em: <https://www.brkambiental.com.br/uploads/4/14-png-sumare/portaria-consolidacao-5-anexo-xx.pdf>

BRASIL. Resolução CONAMA N° 396, de 3 de abril de 2008. **Diário Oficial da União**, n° 66, Seção 1, páginas 64-68, 7 de abril de 2008. Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-396-de-3-de-abril-de-2008/view>

BRASIL. Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>

Britannica Academic. **"Photolysis."** 2020. Disponível em <https://academic-eb-britannica.ez45.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/photolysis/59811>. Acesso em 25/06/2020.

COMUSA. **Tratamento de Água - COMUSA | Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo**. 2020. Disponível em: www.comusa.rs.gov.br/index.php/saneamento/tratamentoagua. Acesso em 28/04/2020.

CORNICIUC, C. M. **O tratamento convencional coagulação/floculação na remoção de nanopartículas metálicas**. 2015. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade do Algarve, Faro, 2015.

DE AQUINO, Sérgio Francisco; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: Revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>

DEEB, Ahmad A.; STEPHAN, Susanne; SCHMITZ, Oliver J.; SCHMIDT, Torsten C. Suspect screening of micropollutants and their transformation products in advanced wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 601–602, p. 1247–1253, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.271>

DEEB, Ahmad A.; SCHMIDT, Torsten C. Tandem anion and cation exchange solid phase extraction for the enrichment of micropollutants and their transformation products from ozonation in a wastewater treatment plant. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 408, n. 16, p. 4219–4232, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9523-y>

DING, Wanqing; JIN, Wenbiao; CAO, Song; ZHOU, Xu; WANG, Changping; JIANG, Qijun; HUANG, Hui; TU, Renjie; HAN, Song Fang; WANG, Qilin. Ozone disinfection of chlorine-resistant bacteria in drinking water. **Water Research**, [S. l.], v. 160, p. 339–349, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.014>

DMAE. **DMAE, Homepage.** 2020. Disponível em: <http://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php> Acesso em 21/04/2020.

DMAE. **Plano Municipal de Saneamento Básico: Volume 1 – Diagnóstico.** 2015. Documento eletrônico. Disponível em: <http://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php>

DONG, Huiyu; XU, Lei; MAO, Yuanxiang; WANG, Yan; DUAN, Shule; LIAN, Junfeng; LI, Jin; YU, Jianwei; QIANG, Zhimin. Effective abatement of 29 pesticides in full-scale advanced treatment processes of drinking water: From concentration to human exposure risk. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 403, n. February 2020, p. 123986, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123986>

EL-TALIAWY, H.; EKBLAD, M.; NILSSON, F.; HAGMAN, M.; PAXEUS, N.; JÖNSSON, K.; CIMBRITZ, M.; LA COUR JANSEN, J.; BESTER, K. Ozonation efficiency in removing organic micro pollutants from wastewater with respect to hydraulic loading rates and different wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 325, p. 310–321, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.019>

ESPLUGAS, Santiago; GIMÉNEZ, Jaime; CONTRERAS, Sandra; PASCUAL, Esther; RODRÍGUEZ, Miguel. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 1034–1042, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00301-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00301-3)

FRANK, Steven N.; BARD, Allen J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion

in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 99, n. 1, p. 303–304, 1977. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00443a081>

GUO, Yang *et al.* Comparison of emerging contaminant abatement by conventional ozonation, catalytic ozonation, O₃/H₂O₂ and electro-peroxone processes. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 389, n. July 2019, p. 121829, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121829>

HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)

IKEHATA, Keisuke; EL-DIN, Mohamed Gamal; SNYDER, Shane A. Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. **Ozone: Science and Engineering**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 21–26, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919510701728970>

JÚNIOR, O. B. C. **Ozonização como pós-tratamento de efluente de esgoto doméstico**. 2018. 69 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

KONRADT-MORAES, L. C. **Estudo dos processos de coagulação e floculação seguidos de filtração com membranas para a obtenção de água potável**. 2009. 223 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

LI, Haiyan; LIU, Jinfeng; QIAN, Junjie; LI, Qiuye; YANG, Jianjun. Preparation of Bi-doped TiO₂ nanoparticles and their visible light photocatalytic performance. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 35, n. 9, p. 1578–1589, 2014. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60124-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60124-8)

MOCHI, V. T. **Montagem e desenvolvimento experimental de uma unidade de ozonização**. 2010. 136 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

NÖTHER, Tobias; FAHLENKAMP, Hans; VON SONNTAG, Clemens. Ozonation of wastewater: Rate of ozone consumption and hydroxyl radical yield. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 43, n. 15, p. 5990–5995, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es900825f>

PAPAGEORGIOU, A.; VOUTSA, D.; PAPADAKIS, N. Occurrence and fate of ozonation by-

products at a full-scale drinking water treatment plant. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 481, n. 1, p. 392–400, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.069>

POCOSTALES, J. Pablo; SEIN, Myint M.; KNOLLE, Wolfgang; VON SONNTAG, Clemens; SCHMIDT, Torsten C. Degradation of ozone-refractory organic phosphates in wastewater by ozone and ozone/hydrogen peroxide (peroxone): The role of ozone consumption by dissolved organic matter. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 44, n. 21, p. 8248–8253, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es1018288>

POCOSTALES, J. Pablo; SEIN, Myint M.; KNOLLE, Wolfgang; VON SONNTAG, Clemens; SCHMIDT, Torsten C. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Quimica Nova**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

QUIÑONES, D H; ÁLVAREZ, P M; REY, A; CONTRERAS, S; BELTRÁN, F J. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 260, p. 399–410, 2015.

RIBEIRO, Ana R.; NUNES, Olga C.; PEREIRA, Manuel F.R.; SILVA, Adrián M.T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, [S. l.], v. 75, p. 33–51, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>

SEGALIN, J. Utilização da Espectrometria de Massas no Estudo de Produtos de Transformação / Degradação de Fármacos de uso Humano e Veterinário Jéferson Segalin. [S. l.], p. 193, 2015.

SELCUK, Huseyin; VITOSOGLU, Yasar; OZAYDIN, Sahin; BEKBOLET, Miray. Optimization of ozone and coagulation processes for bromate control in Istanbul drinking waters. **Desalination**, [S. l.], v. 176, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 211–217, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.017>

SHARMA, Abha; AHMAD, Javed; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, [S. l.], v. 167, n. July, p. 223–233, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>

SOUZA, F. S. **Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares.** 2016.

151 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

TRÖGER, Rikard; KÖHLER, Stephan J.; FRANKE, Vera; BERGSTEDT, Olof; WIBERG, Karin. A case study of organic micropollutants in a major Swedish water source – Removal efficiency in seven drinking water treatment plants and influence of operational age of granulated active carbon filters. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 706, p. 135680, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135680>

UMBUZEIRO, G. A. (coord.). **Guia de Potabilidade para Substâncias Químicas**. Editora Limiar. São Paulo, 2012.

VON GUNTEN, Urs. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**, [S. l.], v. 37, n. 7, p. 1469–1487, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)

VON SONNTAG, Clemens; VON GUNTEN, Urs. **Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications**. Londres: [s. n.], 2012. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/9781780400839>

YANG, Kai; YU, Jianwei; GUO, Qingyuan; WANG, Chunmiao; YANG, Min; ZHANG, Yu; XIA, Ping; ZHANG, Dong; YU, Zhiyong. Comparison of micropollutants' removal performance between pre-ozonation and post-ozonation using a pilot study. **Water Research**, [S. l.], v. 111, p. 147–153, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.043>

YAO, Weikun; UR REHMAN, Syed Waqi; WANG, Huijiao; YANG, Hongwei; YU, Gang; WANG, Yujue. Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/O₃, and an electro-peroxone process. **Water Research**, [S. l.], v. 138, p. 106–117, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.044>

ANEXO A

Tabela A1: Anexo 7 do Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5/2017 – Tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde.

| Parâmetro | CAS | Unidade | VMP |
|---|--|---------|------|
| SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS | | | |
| Acrilamida | 79-06-1 | µg/L | 0,5 |
| Benzeno | 71-43-2 | µg/L | 5 |
| Benzo[a]pireno | 50-32-8 | µg/L | 0,7 |
| Cloreto de Vinila | 75-01-4 | µg/L | 2 |
| 1,2 Dicloroetano | 107-06-2 | µg/L | 10 |
| 1,1 Dicloroetano | 75-35-4 | µg/L | 30 |
| 1,2 Dicloroetano (cis + trans) | 156-59-2 (cis) 156-60-5 (trans) | µg/L | 50 |
| Diclorometano | 75-09-2 | µg/L | 20 |
| Di(2-etilhexil) ftalato | 117-81-7 | µg/L | 8 |
| Estireno | 100-42-5 | µg/L | 20 |
| Pentaclorofenol | 87-86-5 | µg/L | 9 |
| Tetracloroeto de Carbono | 56-23-5 | µg/L | 4 |
| Tetracloroetano | 127-18-4 | µg/L | 40 |
| Triclorobenzenos | 1,2,4-TCB (120-82-1) | µg/L | 20 |
| | 1,3,5-TCB (108-70-3 1,2,3- TCB | | |
| | (87-61-6) | | |
| Tricloroetano | 79-01-6 | µg/L | 20 |
| AGROTÓXICOS | | | µg/L |
| 2,4 D + 2,4,5 T | 94-75-7 (2,4 D) 93-76-5 (2,4,5 T) | µg/L | 30 |
| Alaclor | 15972-60-8 | µg/L | 20 |
| Aldicarbe + Aldicarbessulfona + Aldicarbessulfóxido | 116-06-3 (aldicarbe) 1646-88-4 (aldicarbessulfona) 1646-87-3 (aldicarbe sulfóxido) | µg/L | 10 |
| Aldrin + Dieldrin | 309-00-2 (aldrin) 60-57-1 (dieldrin) | µg/L | 0,03 |
| Atrazina | 1912-24-9 | µg/L | 2 |
| Carbendazim + benomil | 10605-21-7 (carbendazim) 17804-35-2 (benomil) | µg/L | 120 |
| Carbofurano | 1563-66-2 | µg/L | 7 |
| Clordano | 5103-74-2 | µg/L | 0,2 |
| Clorpirifós + clorpirifós-oxon | 2921-88-2 (clorpirifós) 5598-15-2 (clorpirifós-oxon) | µg/L | 30 |
| DDT+DDD+DDE | p,p'-DDT (50-29-3) p,p'-DDD (72-54-8) p,p'-DDE (72-55-9) | µg/L | 1 |
| Diuron | 330-54-1 | µg/L | 90 |
| Endossulfan (a b e sais) | 115-29-7; I (959-98-8); II | µg/L | 20 |
| | (33213-65-9); sulfato (1031-07-8) | | |
| Endrin | 72-20-8 | µg/L | 0,6 |
| Glifosato + AMPA | 1071-83-6 (glifosato) 1066-51-9 (AMPA) | µg/L | 500 |
| Lindano (gama HCH) | 58-89-9 | µg/L | 2 |
| Mancozebe | 8018-01-7 | µg/L | 180 |
| Metamidofós | 10265-92-6 | µg/L | 12 |
| Metolacloro | 51218-45-2 | µg/L | 10 |
| Molinato | 2212-67-1 | µg/L | 6 |

| | | | |
|--------------------|-------------|------|-----|
| Parationa Metilica | 298-00-0 | µg/L | 9 |
| Pendimentalina | 40487-42-1 | µg/L | 20 |
| Permetrina | 52645-53-1 | µg/L | 20 |
| Profenofós | 41198-08-7 | µg/L | 60 |
| Simazina | 122-34-9 | µg/L | 2 |
| Tebuconazol | 107534-96-3 | µg/L | 180 |
| Terbufós | 13071-79-9 | µg/L | 1,2 |
| Trifluralina | 1582-09-8 | µg/L | 20 |

CAS = número de referência de compostos e substâncias químicas adotado pelo Chemical Abstract Service.

VMP = Valor Máximo Permitido.

ANEXO B

Tabela B1: Condições experimentais empregadas pelos autores dos artigos investigados.

| Referência | TRÖGER <i>et al.</i> , 2020 | YANG <i>et al.</i> , 2017 | | |
|-------------------------------|---|---|--|--|
| Grupo de compostos | Diversos | Fármacos | Pesticidas | PFCs |
| Características da SPE | Volume de amostra: 5L | Volume de amostra: 800 mL | Volume de amostra: 1000 mL | Volume de amostra: 500 mL |
| | Cartucho: discos Atlantic HLB-M SPE | Cartucho: Oasis HLB | Cartucho: Oasis HLB e C18 | Cartucho: Oasis WAX |
| | Condicionamento: metanol (2 x 25 mL) e água Milli-Q (2 x 25 mL) Lavagem: metanol a 5% (2 x 25 mL) | Condicionamento: metanol (5 mL), HCl 0,5M (5 mL) e água Milli-Q (5 mL) | Condicionamento: diclorometano (6 mL), metanol (6 mL) e água ultrapura (6 mL) | Condicionamento: 0,5% de NH ₄ OH em metanol (6 mL), metanol (6 mL) e água ultrapura (6 mL) |
| | Eluição: metanol (3 x 25 mL) | Eluição: metanol (10 mL) | Eluição: diclorometano (10 mL) | Eluição: 0,5% de NH ₄ OH em metanol (6 mL) |
| Análise cromatográfica | Sistema: UPLC-Q-ToF | Sistema: UPLC-MS/MS | Sistema: GC/MS | Sistema: UPLC-MS/MS |
| | Coluna (modo de ionização positivo): Acquity UPLC HSS T3-C18 Coluna (modo de ionização negativo): UPLC BEH-C18 | Coluna: SB-C18 | Não informado. | Não informado. |

| | | | | |
|-------------------------------|---|---|---|----------------|
| | Fase móvel: gradiente de água Milli-Q e acetonitrila | Não informado. | Não informado. | Não informado. |
| Validação do método | Recuperação média: 72% ± 8,2% | - | | |
| DOC/TOC | Análise via combustão. | Analisador de carbono orgânico total (TOC- VCPH, Shimadzu). | | |
| COD | - | Demanda química de oxigênio por KMnO ₄ foi analisada em um espectrômetro modelo DR2800 (HACH). | | |
| Referência | DONG et al., 2020 | | YAO et al., 2018 | |
| Grupo de compostos | Pesticidas | | Fármacos e pesticida | |
| Características da SPE | Volume de amostra: 1000 mL | | Não informado. | |
| | Cartucho: Oasis HLB | | Não informado. | |
| | Condicionamento: - | | Não informado. | |
| | Eluição: metanol (4 x 4 mL) | | Não informado. | |
| Análise cromatográfica | Sistema: UPLC-MS/MS | | Sistema: UPLC-MS/MS | |
| | Coluna: ACQUITY BEH C18 | | Coluna: Agilent Poroshell EC-C18 | |
| | Não informado. | | Fase móvel: metanol e acetato de amônio 5 mM em água ultrapura | |
| Validação do método | Recuperação, LOD, LOQ e coeficiente de regressão. | | - | |
| DOC/TOC | Metodologia não descrita. | | Metodologia não descrita. | |