

Artigo Técnico

Remoção de carbono orgânico dissolvido de águas filtradas com tratamento complementar por pré-oxidação com ozônio e adsorção em carvão ativado

Removal of dissolved organic carbon in filtered water complemented with treatment by pre-oxidation with ozone and adsorption on activated carbon

Paulo Augusto Mavaieie Júnior¹ , Antônio Domingues Benetti* 

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar as remoções de carbono orgânico dissolvido presente em águas filtradas de estação de tratamento de água com tratamento complementar por pré-oxidação com ozônio e adsorção em carvão ativado granular. Para o estudo de adsorção foi utilizado o método de ensaio rápido em coluna de escala reduzida, com carvão ativado produzido de cascas de coco. Realizou-se a comparação entre as curvas de ruptura para os ensaios com e sem aplicação de ozônio. Os resultados mostraram reduções nas concentrações de carbono orgânico dissolvido no início dos ensaios e após a passagem da água com e sem pré-ozonização pelas colunas ensaio rápido em coluna de escala reduzida seguida de incrementos progressivos das concentrações à medida que se aumentou o volume de leitos tratados. Na fase final dos ensaios, os aumentos de volume de leitos tratados não causaram mudanças significativas nas concentrações efluentes de carbono orgânico dissolvido. O mesmo comportamento foi observado com relação à absorção em radiação ultravioleta a 254 nm. O uso de ozônio previamente à adsorção em carvão ativado granular, usando o método ensaio rápido em coluna de escala reduzida, resultou em maiores reduções na absorbância da luz ultravioleta em 254 nm do que nas concentrações de carbono orgânico dissolvido. As absorbâncias específicas à radiação ultravioleta das amostras ozonizadas foram menores do que as que não receberam ozônio.

Palavras-chave: adsorção em carvão ativado granular; carbono orgânico dissolvido; curvas de ruptura de carbono orgânico dissolvido; ensaio rápido em coluna de escala reduzida; pré-oxidação com ozônio.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the removal of dissolved organic carbon in filtered water followed by pre-oxidation with ozone and adsorption on granular activated carbon. The rapid small-scale column test was used for the adsorption essays with activated carbon produced from coconut shells. A comparison was made between the breakthrough curves for tests performed with and without pre-oxidation with ozone. The results showed reductions in dissolved organic carbon concentrations after initial passage of water with and without ozone through the rapid small-scale column test column, followed by progressive increases in concentrations along with the number of the bed volumes. In the final phase of the tests, increases in bed volumes did not cause significant changes in effluent dissolved organic carbon concentrations. The same behavior was also observed with respect to ultra-violet absorbance at 254 nm. The use of ozone prior to adsorption on GAC, using the ERCER method, caused greater reductions on UV₂₅₄ absorbance than in concentrations of dissolved organic carbon. The specific ultraviolet absorbance values of samples that received ozone were lower than those that were not ozonized.

Keywords: granular activated carbon adsorption; dissolved organic carbon; dissolved organic carbon breakthrough curves; rapid small-scale column tests; ozone pre-oxidation.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica natural (MON) é descrita como uma mistura heterogênea complexa de vários compostos orgânicos presentes em fontes de água (CRITTENDEN *et al.*, 2012; SILLANPÄÄ, 2015; BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2017). A MON presente na água possui componentes hidrofóbicos e hidrofílicos.

A parte hidrofóbica é rica em carbono aromático, com estruturas fenólicas e duplas ligações conjugadas, enquanto a MON hidrofílica contém maior proporção de carbono alifático e compostos nitrogenados, como carboidratos, proteínas, açúcares e aminoácidos (MATILAINEN *et al.*, 2011; BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2017). A presença da MON causa alguns impactos no tratamento

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre (RS), Brasil.

*Autor correspondente: benetti@ph.ufrgs.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 07/05/2019 - Aceito: 13/11/2020 - Reg. ABES: 20200222

da água, como mudanças de cor, aumento no uso de produtos químicos necessários às etapas de coagulação e desinfecção, aumento na produção de lodo, potencialização da formação de subprodutos da desinfecção (SPD), promoção de crescimento biológico nas redes de distribuição de água e formação de complexos com metais pesados e contaminantes orgânicos dissolvidos (GORA, CHAULK & SHEPPARD, 2011; MATILAINEN *et al.*, 2011; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Tecnologias como coagulação melhorada, adsorção, troca iônica, processos oxidativos avançados e degradação biológica têm sido empregadas para a remoção da MON na água (LEVCHUK, MÁRQUEZ & SILLANPÄÄ, 2018). A adsorção em carvão ativado é uma tecnologia utilizada para a remoção de compostos orgânicos em razão de sua elevada área superficial por unidade de massa, sua forte afinidade com uma ampla gama de moléculas hidrofóbicas e sua relativa inércia em relação às interações com a água e a maioria dos solutos hidrofílicos (BENJAMIN & LAWLER, 2013; ZIETZSCHMANN, STÜTZER & JEKEL, 2016).

O carvão ativado para o tratamento de água pode ser usado na forma de pó (CAP) ou granular (CAG), e a escolha depende das necessidades de tratamento. O CAG é usado em colunas de leito fixo, enquanto o CAP é aplicado em reatores de mistura completa seguidos pela separação sólido/líquido. A utilização de carvão ativado em colunas de escala real requer ensaios prévios em laboratório e em escala piloto. O método de ensaio rápido em colunas de escala reduzida (ERCER) foi desenvolvido para possibilitar a previsão da adsorção de contaminantes dissolvidos em água em colunas de carvão ativado de escala piloto ou em tamanho real. Esse método é vantajoso por seu reduzido tempo de ensaio e custos quando comparado aos ensaios em escala piloto, além de oferecer dados operacionais mais relevantes do que o teste de isotermas (PODDAR, NAIR & MAHINDRAKAR, 2013; CHOWDHURY *et al.*, 2013; ASTM, 2014).

No método ERCER, as características hidrodinâmicas e os fenômenos de transferência de massa de um reator de escala piloto são equivalentes aos de uma coluna de teste de pequena escala. Dessa forma, espera-se que as curvas de ruptura sejam semelhantes para ambas as escalas (PODDAR, NAIR & MAHINDRAKAR, 2013). O tempo de contato em leito vazio (TCLV), a taxa de aplicação superficial (TAS) e o diâmetro médio das partículas de carvão são usados para escalar os resultados do ERCER para uma coluna de CAG em escala piloto ou real (ASTM, 2014).

Existem duas abordagens para projetar o modelo ERCER, que são: (1) o modelo de difusividade constante (DC-ERCER) e (2) o modelo de difusividade proporcional (DP-ERCER). O primeiro pressupõe que não haja dependência da difusividade intrapartícula no tamanho de partícula de GAC, enquanto o segundo pressupõe que exista proporcionalidade linear entre a difusividade intrapartícula no tamanho de partícula de CAG. O método DP-ERCER mostra resultado superior na representação do avanço de matéria orgânica dissolvida (MOD), medida como carbono orgânico dissolvido (COD). O método DC-ERCER ajusta-se melhor na representação de curvas de ruptura de contaminantes orgânicos na ausência de MOD (EPA, 1996; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A oxidação química tem como principal objetivo alterar o estado de oxidação de constituintes presentes na água, resultando em mudanças que podem melhorar a qualidade da água (ELDER & BUDD, 2011). Os oxidantes frequentemente usados no tratamento de água são (1) cloro, (2) ozônio, (3) dióxido de cloro, (4) permanganato de potássio e (5) peróxido de hidrogênio. Esses compostos podem ser adicionados no início do tratamento ou em pontos intermediários, com a finalidade de oxidação de compostos específicos (FERREIRA FILHO, 2017).

O ozônio possui importantes aplicações no tratamento de água, tais como a remoção de compostos que causam gosto e odor, a oxidação de ferro e manganês e o aumento da biodegradabilidade de compostos orgânicos (BENJAMIN & LAWLER, 2013). A associação entre ozônio e CAG constitui um processo conhecido como carvão ativado biológico ou bioadsorção. O processo baseia-se na capacidade do ozônio para decompor substâncias de alto peso molecular, recalcitrantes, em compostos menores e mais biodegradáveis (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Na superfície do CAG se desenvolve uma biomassa que cresce usando matéria orgânica tornada biodegradável pela oxidação com ozônio (MOEL *et al.*, 2006). A bioadsorção tem a vantagem de tornar a água estável, diminuindo o crescimento de biofilmes nas redes de distribuição (HAMMES *et al.*, 2011).

A adsorção de contaminantes em CAG é quantificada por meio da taxa de transferência específica (TTE), medida em volume de líquido tratado por massa de CAG usada e da taxa de uso de carvão (TUC) CAG, mensurado em massa de CAG usada por volume de líquido tratado, até uma dada ruptura (SUMMERS *et al.*, 2011; CRITTENDEN *et al.*, 2012). A TTE e a TUC são métricas para avaliar o desempenho do CAG na remoção de contaminantes.

Em águas de abastecimento, não são estabelecidas concentrações limite para COD, contudo valores mais altos favorecem a formação indesejável de SPD. Uma maneira de reduzir os riscos de formação desses compostos é pela remoção da MON, medida em termos de COD, previamente à desinfecção (LETTERMANN & YIACOUMI, 2011).

A absorvância específica à radiação ultravioleta (AEUV) é definida como a razão entre a absorvância da luz ultravioleta (UV) em 254 nm (UV_{254}) e a concentração de COD da amostra. Esse método foi desenvolvido para avaliar como as concentrações de carbono orgânico total e dos precursores de subprodutos da desinfecção podem ser correlacionadas com medidas de absorção UV (EDZWALD & KAMINSKI, 2009). Essa relação descreve a natureza da MON na água em termos de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade. Uma AEUV maior que 4 indica a presença de compostos hidrofóbicos, especialmente aromáticos, enquanto um valor menor que três aponta principalmente para compostos hidrofílicos (MATILAINEN *et al.*, 2011). Segundo Crittenden *et al.*, (2012) a AEUV está correlacionada com a fração hidrofóbica da MON e tem sido utilizada como guia para estudos de tratabilidade.

Nesse contexto, este trabalho teve por objetivo avaliar a remoção de COD de amostras de águas filtradas de estação de tratamento de água (ETA). Os ensaios foram realizados considerando-se as alternativas em que as amostras da ETA receberam ou não pré-ozonização complementar antes de entrarem na coluna de CAG. A coluna foi dimensionada utilizando o método de ERCER.

METODOLOGIA

A pesquisa foi conduzida no Laboratório de Saneamento do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O experimento consistiu na aplicação do método de ERCER para representar o processo de adsorção da matéria orgânica em CAG que ocorre em escalas piloto e real em proporção reduzida. O método ERCER permite obter informações como o volume de leitos tratados (VLT) até a ruptura, a TTE, a TUC, o TCLV e a comparação entre diferentes tipos de carvão ativado (não realizado neste estudo). A Figura 1 mostra o fluxograma adotado para a pesquisa.

Na Figura 1, os números 1, 2 e 3 representam locais de retirada de amostras para análises. A Tabela 1 e a Tabela 2 indicam, respectivamente, os parâmetros avaliados que foram realizados em cada ponto de amostragem e os métodos e instrumentos usados.

Água utilizada nos ensaios

A água utilizada nos ensaios foi coletada na saída dos filtros rápidos de areia da ETA Moinhos de Vento, do Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre. Foram feitas quatro coletas de água para os ensaios, nos dias 22 de outubro de 2018, 19 de novembro de 2018, 3 de dezembro de 2018 e 10 de dezembro de 2018. Essas águas foram usadas em quatro ensaios sem aplicação prévia de ozônio e outros quatro ensaios com pré-ozonização.

As coletas foram feitas sempre nas segundas-feiras de manhã, em volumes superiores a 100 L. Os experimentos sem ou com pré-ozonização eram iniciados nos mesmos dias de coleta. Para análises de COD e absorvância à radiação ultravioleta no comprimento de onda 254 nm (UV_{254}), as amostras de água filtrada da ETA passavam em filtro de 0,45 μ m no laboratório, no mesmo dia da coleta. Para as análises de COD, as amostras eram acidificadas para pH menor que 2 com H_2SO_4 . Para a absorvância, as amostras não eram acidificadas. As análises de turbidez, alcalinidade e pH eram feitas na chegada ao laboratório e depois armazenadas a 4 °C.

Carvão ativado usado

O carvão ativado usado nos experimentos foi produzido pela Indústria Química Carbomafra, de Curitiba. É denominado Carbono 119 e produzido com casca de coco por meio de processo físico de ativação. Esse carvão tem granulometria 12 x 25 mesh e suas características são apresentadas em Teixeira (2014). O carvão ativado utilizado foi triturado, peneirado e classificado segundo a norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM) Designation (D) 2862-16 (ASTM, 2010), método de teste padrão para a distribuição de tamanho de partículas de CAG usados no método ERCER.

Dimensionamento das colunas de ensaio rápido em coluna de escala reduzida

As colunas foram projetadas conforme a norma ASTM D6586-03 (2014). Foram construídas de vidro e politetrafluoroetileno, posicionadas verticalmente, com o comprimento total de 350 mm e diâmetros externo e interno de 14 e 12 mm. As colunas possuíam tampas nas partes superior e inferior com aberturas para

conectores das tubulações de entrada e saída enroscadas e protegidas com *O-ring* de neoprene. A Figura 2 mostra o esquema das colunas ERCER com pré-ozonização.

Os ensaios com ERCER foram realizados para quatro diferentes TCLV, a saber: 0,9; 1,8; 2,7; e 3,6 minutos, que correspondem, respectivamente, a 5, 10, 15 e 20 minutos em coluna de escala real ou piloto. Para o cálculo dos TCLV reduzidos, considerou-se o DP-ERCER, no qual é assumido que a difusão intrapartícula cause maior dispersão na zona de transferência de massa. É o método indicado para representar a adsorção de MOD em carvão ativado (CRITTENDEN *et al.*, 1991; EPA, 1996; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

As Equações 1 e 2 foram usadas para o dimensionamento das colunas ERCER. O TCLV e a velocidade do filtro/ TAS da coluna reduzida e da coluna em escala real e/ou piloto estão relacionados por meio das relações dos correspondentes diâmetros de partículas (d_p).

$$TCLV_{red} = TCLV_{real} \cdot \left(\frac{d_{p,red}}{d_{p,real}} \right)^{2-X} \quad (1)$$

Em que: $TCLV_{red}$: TCLV na coluna de escala reduzida (min); $d_{p,red}$: diâmetro médio das partículas da coluna em escala reduzida (mm); $TCLV_{real}$: TCLV na coluna de escala real (min); $d_{p,real}$: diâmetro médio das partículas da coluna em escala real (mm); X: coeficiente de dependência do tamanho da partícula na difusividade intrapartícula, que é igual a zero quando a difusividade é constante e igual a 1 quando ela é proporcional ao tamanho da partícula.

Para manter a TAS entre o ERCER e a coluna real e/ou piloto, é usada também a razão entre os tamanhos das partículas de CAG da coluna de escala real

Tabela 1 - Análises nos pontos de amostragem indicados na Figura 1.

Ponto	Análise
1	pH, turbidez, alcalinidade, COD e UV_{254}
2	pH, turbidez, alcalinidade, COD, UV_{254} e ozônio residual
3	pH, turbidez, alcalinidade, COD e UV_{254}

COD: carbono orgânico dissolvido; UV_{254} : absorvância da luz ultravioleta em 254 nm. Fonte: elaborada pelos autores.

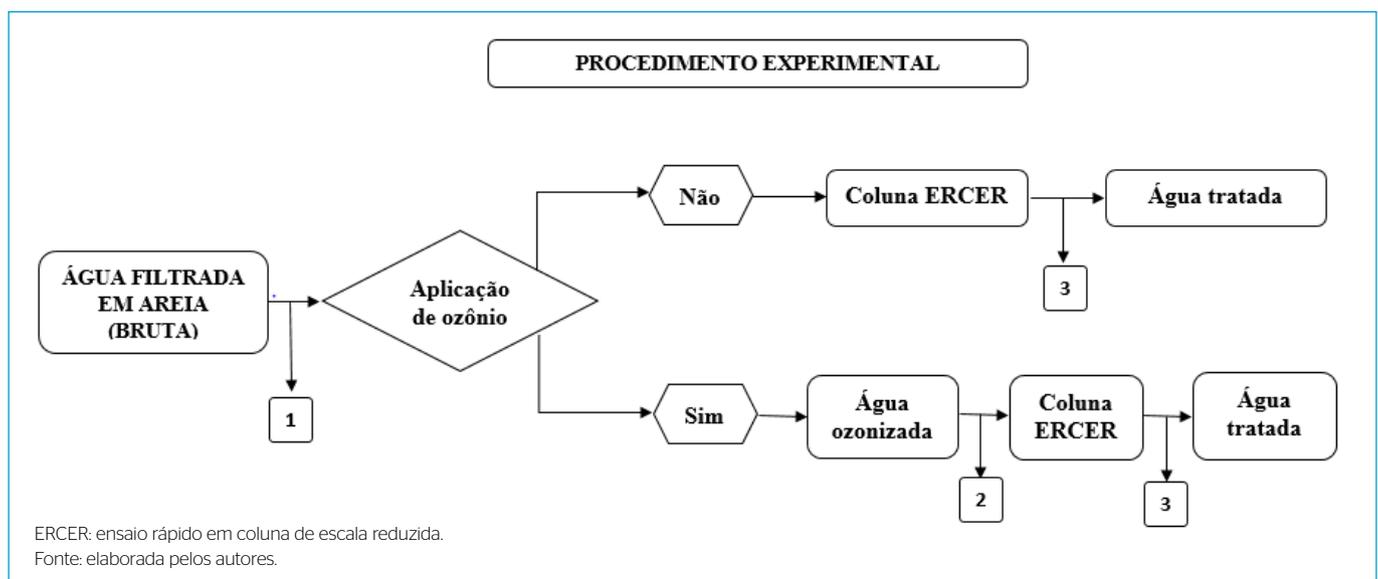


Figura 1 - Fluxograma dos ensaios realizados no laboratório com e sem aplicação de ozônio.

e do ERCER. Considerando-se que a transferência de massa interna predomina sobre a transferência de massa externa, pode-se calcular a TAS_{red} conforme a Equação 2 (EPA, 1996).

$$TAS_{red} = \frac{R_{red,min} \cdot \epsilon \cdot \nu}{d_{p,red}} \quad (2)$$

Em que: TAS_{red} : taxa de aplicação superficial em escala reduzida ($m \cdot hr^{-1}$); $R_{red,min}$: número de Reynolds mínimo = 0,5; ϵ : porosidade = 0,4; e ν : viscosidade cinemática = $10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$ (20 °C).

O número de Reynolds mínimo é necessário para minimizar a perda de carga na coluna ERCER. EPA (1996) afirma que o número de Reynolds mínimo entre 0,5 e 1,0 tem sido usado com sucesso para determinar a TAS para ensaios ERCER. A porosidade foi assumida como 0,4.

A Equação 3 é usada para calcular a altura de carvão ativado na coluna ERCER:

$$H_{red} = TAS_{red} \cdot TCLV_{red} \quad (3)$$

Em que: H_{red} : altura de carvão na coluna ERCER.

A Tabela 3 mostra um resumo das características do CAG usado nos ensaios ERCER e parâmetros relacionados à operação da coluna. Os diâmetros superior e inferior do carvão correspondem aos tamanhos das

peneiras *mesh* descritas na norma ASTM (2010). O diâmetro médio foi calculado pela média geométrica entre os tamanhos inferior e superior. A densidade do CAG foi determinada no Laboratório de Sedimentos do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS pelo método descrito em Teixeira *et al.* (2017).

A alimentação às colunas foi feita com bombas peristálticas Easy-Load Masterflex L/s model 7518-16, equipadas com controlador de frequência. As amostras eram coletadas nas saídas dos filtros ERCER, em determinados intervalos de tempo, armazenadas em frascos de plásticos de 250 mL e conservadas a 4 °C até as análises.

Aplicação e medição de ozônio

A aplicação de ozônio foi feita em forma de batelada, com o aparato de ozonização composto de (1) proveta graduada de 1 litro; (2) Erlenmeyer de 500 mL, preenchido com iodeto de potássio KI 2%; (3) mangueiras de silicone; (4) duas rolhas com orifícios para mangueiras de silicone na entrada e saída de ozônio, vedadas com silicone; e (5) ozonizador portátil da marca Diluka, modelo N202F Bivolt, com capacidade de produção de $500 mg \cdot h^{-1}$ de O_3 .

Realizaram-se ensaios para determinar o tempo de aplicação de ozônio na água filtrada e a concentração residual de ozônio. Sete tempos de aplicação de ozônio foram selecionados: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; e 5,0 minutos. O COD e a UV_{254} foram monitorados na entrada e na saída da coluna.

As dosagens de ozônio foram calculadas segundo a Equação 4:

Tabela 2 – Parâmetros, métodos analíticos e equipamentos usados no monitoramento.

Parâmetro	Unidade	Método analítico	Referência	Instrumento
Turbidez	UNT	2130 B – Método nefelométrico	APHA et al., 2005	HACH 2100- Turbidímetro
Alcalinidade	mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$	2320 B – Método titulométrico	APHA et al., 2005	DIGIMED, DM-22
pH	-	4500-H+ B – Método potenciométrico	APHA et al., 2005	DIGIMED, DM-22
COD	mg L^{-1}	5310 B – Método de combustão a alta temperatura	APHA et al., 2005	SHIMADZU, modelo TOCL CPH
Absorção de UV 254 nm	cm^{-1}	5910 B – Método de absorção no ultravioleta	APHA et al., 2005	Pró-análise Modelo UV 1600
Residual de ozônio	mg $O_3 \cdot L^{-1}$	4500 B – Método colorimétrico índigo	APHA et al., 2005	Pró-análise Modelo UV 1600

COD: carbono orgânico dissolvido; UV: absorvância da luz ultravioleta.

Fonte: elaborada pelos autores.

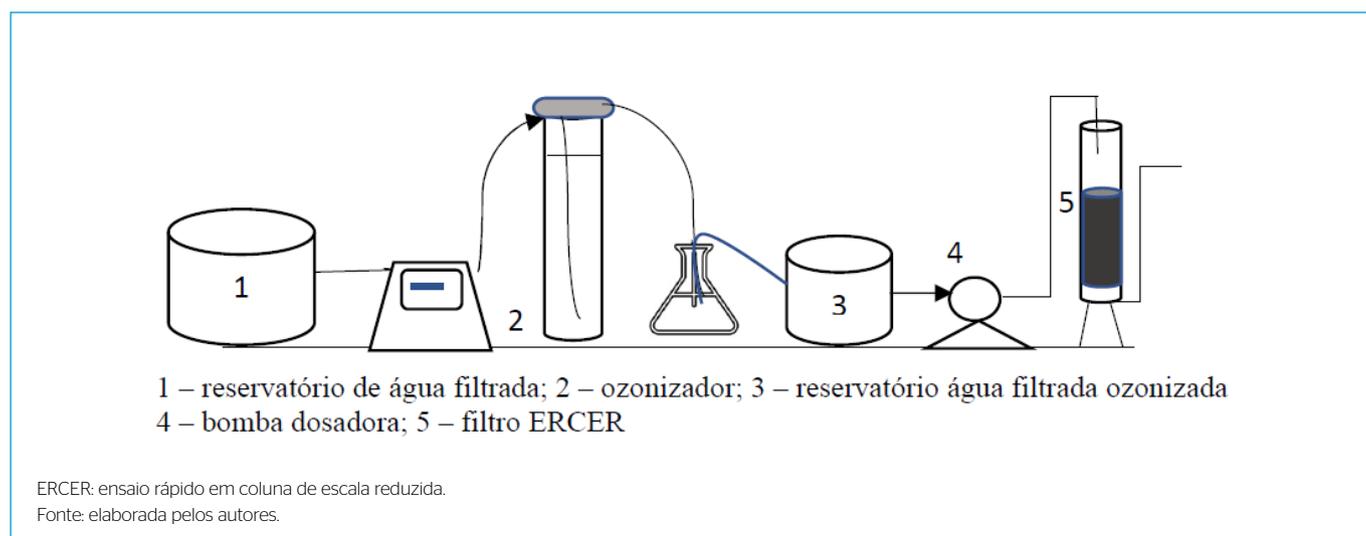


Figura 2 – Esquema do sistema de ensaio rápido em coluna de escala reduzida com pré-ozonização.

$$\text{Dosagem (mg. L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{prod} \cdot t}{V} \quad (4)$$

Em que: prod = produção de ozônio pelo equipamento (mg.min^{-1}); t = tempo de ozonização (min); e V = volume da amostra (L).

A concentração de ozônio residual foi determinada pelo método *Indigo Colorimetric Method* — 4500-O3 B (APHA *et al.*, 2005). O método consiste na descoloração rápida da solução de trissulfonato de potássio ($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_3\text{K}_3$). A diminuição da absorbância é linear com o aumento da concentração. O cálculo da concentração de ozônio residual foi feito pela Equação 5, (RAKNESS, 2005; APHA, 2005).

$$C = \frac{100 \cdot \Delta A}{f \cdot b \cdot V} \quad (5)$$

Em que: C = concentração residual de ozônio ($\text{mg O}_3\text{L}^{-1}$); ΔA = diferença na absorbância entre a amostra e o branco; b: comprimento do caminho da célula (cm); V = volume da amostra (mL); e f = 0,42. O fator f é baseado em um fator de sensibilidade para a alteração da absorbância (600 nm) por mole de ozônio por litro adicionado.

A água ozonizada era produzida diariamente, preenchendo dois béqueres de vidro de 10 L cada, e encaminhada às colunas ERCER. A medição de ozônio residual era realizada diariamente até o fim de cada ensaio. Os resultados para a escolha da dosagem de ozônio a se aplicar nas amostras são mostrados na Tabela 4, que relaciona a dosagem de ozônio aplicada, a concentração residual de ozônio e as eficiências de remoção para COD e UV_{254} .

Monitoramento e análise de resultados

O monitoramento das amostras filtradas em areia da ETA, sem e com aplicação complementar de ozônio e efluentes das colunas ERCER, incluiu os parâmetros pH, turbidez, alcalinidade, COD e absorção UV no comprimento de onda de 254 nm. A absorbância específica à radiação ultravioleta foi calculada com as medições de COD e UV_{254} . A alcalinidade foi medida na água bruta e ozonizada e para o efluente da coluna ERCER.

Os dados para a elaboração das curvas de ruptura para COD nas colunas em pequena escala de CAG foram coletados diariamente. Curvas de ruptura relacionam as concentrações normalizadas do efluente da coluna (C/Co) com o VLT. As amostras eram filtradas em filtro de fibra de vidro de 0,45 μm e analisadas em analisador de carbono de alta sensibilidade da marca

Tabela 3 - Características do carvão ativado granular e parâmetros de operação da coluna de ensaio rápido em coluna de escala reduzida.

Parâmetro	TCLV piloto (min)			
	5	10	15	20
TCLV red (min)	0,9	1,8	2,7	3,8
Diâmetros do CAG (mm)	Superior	0,25	0,25	0,25
	Inferior	0,177	0,177	0,177
	Médio	0,210	0,210	0,210
Densidade do CAG (g.cm^{-3})	0,58	0,58	0,58	0,58
Altura do leito de CAG (cm)	5,04	10,07	15,11	20,14
Diâmetro interno da coluna (cm)	1,20	1,20	1,20	1,20
TAS (m.h^{-1})	3,4	3,4	3,4	3,4
Vazão (mL.min^{-1})	$6,40 \pm 0,1$	$6,40 \pm 0,1$	$6,40 \pm 0,1$	$6,40 \pm 0,1$
Massa de CAG (g)	3,30	6,61	9,91	13,23
Volume do leito (mL)	6,0	12,1	18,1	24,2

TCLV: tempo de contato em leito vazio; CAG: carvão ativado granular; TAS: taxa de aplicação superficial.

Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 4 - Dosagens residuais de ozônio com respectivas remoções de carbono orgânico dissolvido e absorbância da luz ultravioleta.

Amostra	Tempo (min)	Dosagem (mg.L^{-1})	UV_{254} (cm^{-1})	COD (mg.L^{-1})	Residual de ozônio (mg.L^{-1})	Redução de UV_{254} (%)	Remoção de COD (%)
1	0,5	4,17	0,017	1,645	0,06	50	-40
2	1	8,33	0,013	1,101	0,31	62	6
3	1,5	12,50	0,014	0,924	0,45	59	21
4	2	16,67	0,014	1,064	0,51	59	9
5	3	25,00	0,013	0,928	> 0,5	62	21
6	4	33,33	0,013	0,92	> 0,5	62	21
7	5	41,67	0,013	0,946	> 0,5	62	19
Inicial		-	0,034	1,171	-	-	-

UV_{254} : absorbância da radiação ultravioleta em 254 nm; COD: carbono orgânico dissolvido.

Fonte: elaborada pelos autores.

Shimadzu, modelo TOC L CPH. Também foram feitas análises de absorvância UV₂₅₄ para os mesmos efluentes em espectrofotômetro de marca Pró-Análise, modelo UV 1600.

A construção das curvas de ruptura e a análise dos resultados dos ensaios em ERCER foram feitas com o auxílio do programa Excel[®]. As equações 6 a 10 mostram, respectivamente, a TTE, o tempo para tratar um volume de líquido (TVL), o VLT, o volume total de água alimentado à coluna até a ruptura (V_{tbt}), a TUC do CAG e a AEUV.

$$TTE = \frac{TVL}{TCLV \cdot \rho_F} \quad (6)$$

$$VLT = \frac{TVL}{TCLV_{\text{red}}} \quad (7)$$

$$V_{\text{tbt}} = TVL \times Q \quad (8)$$

$$TUC = \frac{1}{TTE} \quad (9)$$

$$AEUV = \frac{UV_{254} \cdot 100}{COD} \quad (10)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras coletadas nos dias 22 de outubro de 2018 e 19 de novembro de 2018, designadas de amostras 1 e 2, serviram para alimentar as colunas ERCER sem a aplicação de ozônio, enquanto as coletas dos dias 3 de dezembro de 2018 e 10 de dezembro 2018 (amostras 3 e 4) foram usadas nas colunas ERCER com aplicação prévia de ozônio. As coletas foram realizadas às segundas-feiras, em dias com tempo seco e sem chuva nos dias anteriores. As concentrações de cloreto de polialumínio, usado como coagulante na ETA, variaram entre 15,3 e 17,5 mg.L⁻¹ nos dias de coleta. As características da água filtrada da ETA nos dias de coleta e ao longo dos ensaios são mostradas na Tabela 5.

Análise de variância (ANOVA) foi usada para verificar se as hipóteses de igualdade entre todas as médias dos parâmetros de amostras coletadas em dias diferentes eram aceitas ou rejeitadas. Ao nível de significância 0,05, a hipótese foi aceita para turbidez mas rejeitada para pH, COD e absorvância da radiação ultravioleta em 254 nm.

A Tabela 6 apresenta as características da água filtrada da ETA após ozonização, afluente às colunas ERCER com os TCLV de 0,9, 1,8, 2,7 e 3,6 min. As amostras de água foram coletadas nos dias 3 de dezembro de 2018 para TCLV de 0,9 e 1,8 min e 10 de dezembro de 2018 para TCLV de 2,7 e 3,6 min. Com base nos resultados mostrados na Tabela 4, foram escolhidos o tempo de contato com ozônio de 1,5 min e a concentração de 12,50 mg O₃.L⁻¹.

Tabela 5 - Características da água filtrada da estação de tratamento de água usada nos ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (com n = 5)

Amostra	Unidade	1	2	3	4
Data de coleta		22/10/2018	19/11/2018	03/12/2018	10/12/2018
pH	-	6,13 ± 0,18	6,19 ± 0,08	5,84 ± 0,09	6,23 ± 0,24
Turbidez	UNT	0,23 ± 0,19	0,23 ± 0,06	0,27 ± 0,13	0,34 ± 0,08
Alcalinidade	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	14,0	9,0	8,0	11,0
COD	mg.L ⁻¹	1,602 ± 0,20	1,148 ± 0,07	1,187 ± 0,11	1,522 ± 0,07
Absorção UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,049 ± 0,005	0,033 ± 0,001	0,030 ± 0,003	0,043 ± 0,001
AEUV	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹	3,06	2,83	2,49	2,83
n	-	5	5	5	5

COD: carbono orgânico dissolvido; UV₂₅₄: radiação ultravioleta a 254 nm; AEUV: absorvância específica à radiação ultravioleta. 1, 2, 3 e 4: amostras de águas filtradas coletadas na ETA Moinhos de Vento nos dias descritos; n = número de medições (repetições) da amostra ao longo do ensaio.

Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 6 - Características da água ozonizada afluente aos ensaios rápidos em coluna de escala reduzida.

Parâmetro	Unidade	TCLV (min)			
		0,9 ³	1,8 ³	2,7 ⁴	3,6 ⁴
pH	-	6,27 ± 0,73	5,98 ± 0,22	6,34 ± 0,16	6,33 ± 0,21
Turbidez	UNT	0,43 ± 0,17	0,46 ± 0,18	0,27 ± 0,1	0,27 ± 0,08
Alcalinidade	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	7,0	8,0	10,0	10,0
Residual de ozônio	mg O ₃ .L ⁻¹	0,44 ± 0,05	0,44 ± 0,05	0,39 ± 0,03	0,39 ± 0,03
COD	mg.L ⁻¹	1,179 ± 0,12	1,126 ± 0,06	1,488 ± 0,1	1,527 ± 0,05
Absorção de UV	cm ⁻¹	0,014 ± 0,004	0,013 ± 0,003	0,027 ± 0,001	0,026 ± 0,001
AEUV	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹	1,19	1,18	1,69	1,70
n		11	11	10	10

TCLV: tempo de contato em leito vazio; COD: carbono orgânico dissolvido; UV: radiação ultravioleta; AEUV: absorvância específica à radiação ultravioleta. ³Amostra de água filtrada, ozonizada e afluente as colunas de 0,9 e 1,8 min de TCLV; ⁴amostras de água filtrada, ozonizada e afluente as colunas de 2,7 e 3,6 min de TCLV; n = número de medições (repetições) da amostra ao longo do ensaio.

Fonte: elaborada pelos autores.

A aplicação de ozônio na água filtrada da ETA ocasionou algumas alterações nas características da água. O ozônio residual médio das amostras foi em torno de 0,40 mg O₃.L⁻¹. A absorvância à radiação UV₂₅₄ apresentou reduções de 53, 55, 37 e 39% em relação às amostras antes da ozonização, respectivamente, para os afluentes às colunas com os TCLV de 0,9, 1,8, 2,7 e 3,6 minutos. Não houve reduções significativas de COD nas amostras submetidas ao ozônio. Uma possível explicação para a não remoção de COD pelo ozônio é a de que a matéria orgânica complexa presente na amostra se tenha convertido em formas menos complexas de matéria orgânica. Isso é possível e ocorre em muitas situações em que compostos recalcitrantes são convertidos por um oxidante forte em compostos orgânicos mais simples. Explicaria as reduções observadas para a absorvância UV₂₅₄, considerando-se que ela absorve ligações múltiplas conjugadas (C = C) que foram quebradas pelo ozônio (MATILAINEN *et al.*, 2011; MOLNAR *et al.*, 2013; SILLANPÄÄ, 2015).

Efluente dos ensaios rápidos em coluna de escala reduzida para água filtrada sem aplicação de ozônio

A Tabela 7 apresenta as características dos efluentes das colunas ERCER que receberam água filtrada da ETA sem ozônio. As amostras para os ensaios foram coletadas nos dias 22 de outubro de 2018 (TCLV de 0,9 e 2,7 min) e 19 de novembro de 2018 (TCLV de 1,8 e 3,6 min).

A turbidez foi reduzida nos efluentes das colunas em relação à água filtrada da ETA, de 0,23 e 0,27 UNT para 0,13 e 0,10 UNT, respectivamente, nas colunas ERCER de 0,9 e 2,7 min de TCLV. Nas colunas com 1,8 e 3,6 min de TCLV, a turbidez reduziu-se de 0,23 e 0,34 UNT para 0,10 e 0,10 UNT, respectivamente. Os valores de pH nos efluentes das colunas ERCER foram maiores que os dos afluentes, entre 0,06 e 0,65 unidades. Esse fato também foi observado por Voltan *et al.* (2016), que atribuíram o aumento de pH à possível liberação de íons hidroxila que ocupavam sítios livres do carvão.

Nos ensaios com TCLV de 0,9 e 3,6 min, as alcalinidades das amostras efluentes das colunas ERCER foram iguais às de águas filtradas da ETA. No ensaio com

TCLV de 2,7 min, a concentração de alcalinidade aumentou de 8 para 12 mg CaCO₃.L⁻¹, compatível com o acréscimo de pH nesse mesmo TCLV, de 5,84 para 6,49.

Efluente dos ensaios rápidos em coluna de escala reduzida para água filtrada com aplicação de ozônio

A Tabela 8 mostra as características do efluente da coluna ERCER para água filtrada que foi ozonizada. As características operacionais, a vazão, a TAS e os TCLV foram mantidos iguais aos dos ensaios realizados sem adição prévia de ozônio.

A maior redução de turbidez ocorreu no ensaio com TCLV de 3,6 min, passando de 0,34 para 0,10 UNT. Nos ensaios com os outros TCLV, os valores de turbidez também foram reduzidos. Da mesma forma que nos ensaios sem ozonização, os valores de pH aumentaram nos efluentes das colunas em todos os ensaios, entre 0,29 e 0,65. As concentrações de alcalinidade aumentaram para valores entre 1,0 e 2,0 mg/L mg CaCO₃.L⁻¹.

Curvas de ruptura para os ensaios realizados sem e com aplicação prévia de ozônio à água filtrada da estação de tratamento

Carbono orgânico dissolvido

A Figura 3 mostra os gráficos que relacionam as concentrações normalizadas de COD efluentes e os VLT para afluentes à coluna ERCER sem e com ozonização.

De acordo com a Figura 3, pode-se observar que as curvas de ruptura para COD nos ensaios realizados com e sem aplicação prévia de ozônio à água filtrada da ETA caracterizaram-se por apresentar concentrações normalizadas iniciais baixas, mas sempre superiores a zero. Na sequência, apresentam rápido crescimento da concentração em relação ao aumento do número de VLT, até atingirem um estágio em que a concentração não variou com o incremento de VLT. O fato de a fração inicial de COD ser superior a zero foi descrito por Roberts e Summers (1982) e Summers *et al.* (2011), que constataram que alguns compostos orgânicos que formam a COD não adsorvem ao CAG.

Tabela 7 - Características do efluente dos ensaios rápidos em coluna de escala reduzida que recebeu água filtrada da estação de tratamento de água sem ozonização.

Parâmetro	Unidade	TCLV (min) - Efluente ERCER sem pré-ozonização			
		0,9 ¹	1,8 ²	2,7 ¹	3,6 ²
pH	-	6,19 ± 0,23	6,55 ± 0,68	6,49 ± 0,06	6,57 ± 0,67
Turbidez	UNT	0,13 ± 0,13	0,10 ± 0,07	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,03
Alcalinidade	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	12,0	9,0	12,0	11,0

TCLV: tempo de contato em leito vazio; ERCER: ensaio rápido em coluna de escala reduzida. ¹Amostra de água filtrada, sem ozônio, afluente às colunas com TCLV de 0,9 e 2,7 min (amostra coletada dia 22 de outubro de 2018); ²amostras de água filtrada, sem ozônio, afluentes às colunas com TCLV de 1,8 e 3,6 min (amostras coletadas dia 19 de novembro de 2018).

Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 8 - Características dos efluentes dos ensaios rápidos em coluna de escala reduzida nos ensaios com pré-ozonização.

Parâmetro	Unidade	TCLV (min) - Efluente ERCER com pré-ozonização			
		0,9 ³	1,8 ³	2,7 ⁴	3,6 ⁴
pH	-	6,42 ± 0,55	6,55 ± 0,68	6,49 ± 0,60	6,57 ± 0,67
Turbidez	UNT	0,13 ± 0,05	0,10 ± 0,07	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,03
Alcalinidade	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	9,0	9,0	12,0	11,0

TCLV: tempo de contato em leito vazio; ERCER: ensaio rápido em coluna de escala reduzida. ³Amostra de água filtrada, com ozônio, afluente às colunas com TCLV de 0,9 e 1,8 min (amostra coletada em 3 de dezembro de 2018); ⁴amostras de água filtrada, com ozônio, afluentes às colunas com TCLV de 2,7 e 3,6 min (amostras coletadas em 10 de dezembro de 2018).

Fonte: elaborada pelos autores.

A Tabela 9 mostra o resumo dos resultados dos ERCER realizados sem e com aplicação prévia de ozônio à água filtrada da ETA. Nela estão representados

o percentual de ruptura, o VLT, o volume tratado (VT), a TTE, a TUC e a absorção específica à radiação UV₂₅₄ para os ensaios com os quatro TCLV estudados.

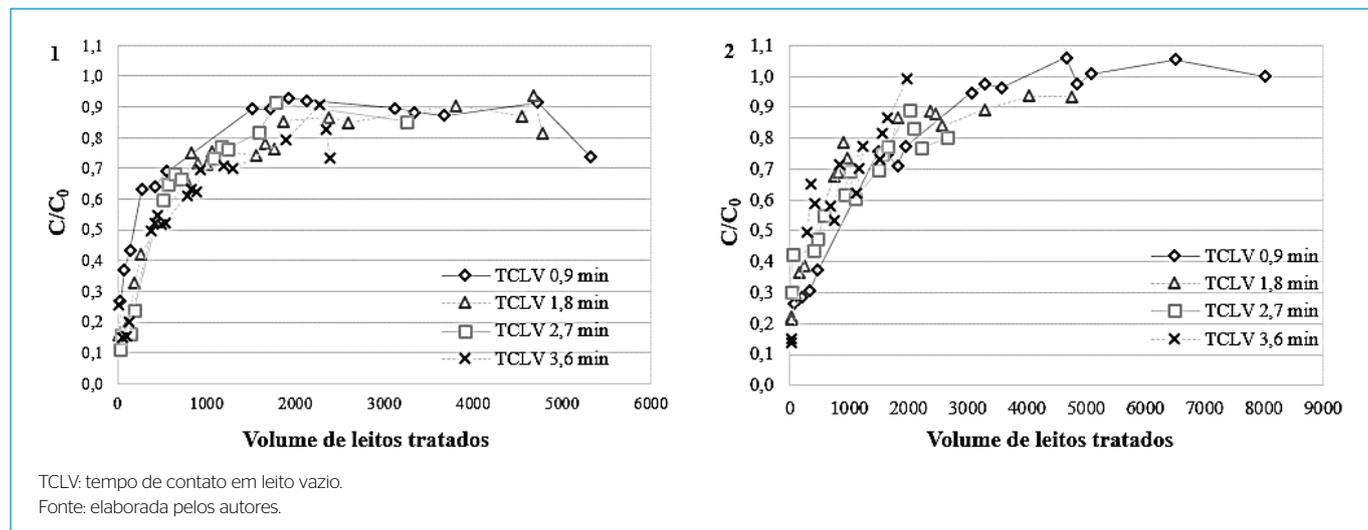


Figura 3 - Curvas comparativas de ruptura para carbono orgânico dissolvido sem aplicação prévia de ozônio (1) e com aplicação prévia de ozônio (2), para os quatro tempos de contato em leito vazio estudados.

Tabela 9 - Resumo dos resultados obtidos para carbono orgânico dissolvido nos ensaios rápidos em coluna de escala reduzida sem e com aplicação prévia de ozônio à água filtrada da estação de tratamento de água.

Ruptura	Sem ozônio					Com ozônio				
	C/C ₀	VLT	VT	TTE	TUC	C/C ₀	VLT	VT	TTE	TUC
TCLV 0,9 min										
Inicial	0,27	34	192	0,06	16,3	0,26	67	384	0,12	8,11
50%	0,50	190	1100	0,35	2,83	0,50	800	4600	1,48	0,68
75%	0,75	520	4600	1,48	0,68	0,75	1490	8512	2,73	0,37
90%	0,90	1600	9800	3,15	0,32	0,90	2750	15600	5,01	0,20
Fim	0,73	5324	30400	9,76	0,10	1,00	8025	45824	17,33	0,06
TCLV 1,8 min										
Inicial	0,16	34	384	0,06	16,23	0,22	34	384	0,06	16,23
50%	0,50	520	4850	0,78	1,28	0,50	430	4800	0,77	1,30
75%	0,75	832	9504	1,53	0,66	0,75	1535	17536	2,81	0,36
90%	0,90	3700	42000	6,74	0,15	0,90	3400	38000	6,10	0,16
Fim	0,73	4750	54592	8,76	0,11	0,93	4760	54368	8,73	0,11
TCLV 2,7 min										
Inicial	0,16	138	2368	0,24	4,19	0,30	24	384	0,04	24,34
50%	0,50	420	6600	0,67	1,50	0,50	510	8800	0,94	1,06
75%	0,75	1100	18200	1,84	0,54	0,75	1558	26688	2,86	0,35
90%	0,90	1750	30000	3,03	0,33	-	-	-	-	-
Fim	0,85	3248	55648	5,62	0,18	0,80	2649	45376	4,85	0,21
TCLV 3,6 min										
Inicial	0,15	55	1344	0,11	9,27	0,14	34	768	0,06	16,23
50%	0,50	382	8736	0,70	1,43	0,5	290	6800	0,55	1,83
75%	0,75	1440	36800	2,95	0,34	0,75	1220	27600	2,21	0,45
90%	0,90	2272	51904	4,17	0,24	0,9	1730	39600	3,18	0,31
Fim	0,73	2390	54592	4,38	0,23	0,99	1987	45376	3,64	0,27

C/C₀: concentração efluente normalizada para a concentração do afluente; VLT: volume de leitos tratados (l); VT: volume tratado (mL); TTE: taxa de transferência específica (m³.kg⁻¹); TUC: taxa de uso do carvão ativado (kg.m⁻³); AEUUV: absorção específica à radiação ultravioleta (L.mg⁻¹.m⁻¹).

Fonte: elaborada pelos autores.

De acordo com a Tabela 9, os resultados para os ensaios sem adição prévia de ozônio mostram que a ruptura inicial foi maior (27%) para o menor TCLV (0,9 min). Essa ruptura inicial representa a concentração de COD que não é adsorvida pelo carvão. As rupturas iniciais dos demais TCLV foram iguais, de 16; 16 e 15%, respectivamente, para 1,8, 2,7 e 3,6 minutos. Existe uma parcela não adsorvível que independe do TCLV. As características da água usada nos testes também podem ter contribuído, uma vez que pode ela conter uma parcela de COD que não é passível de adsorção em CAG. Os autores EPA (1996), Summers *et al.* (2011) e Crittenden *et al.* (2012) estimam que de 5 a 20% da MOD não são adsorvíveis em CAG. A afinidade dos compostos orgânicos à adsorção ao carvão ativado depende de características como solubilidade, polaridade, peso molecular e carga elétrica. Por exemplo, compostos com baixo peso molecular e mais solúveis têm menor afinidade para a adsorção do que compostos de alto peso e menos solúveis. A fração de MOD não adsorvida ao CAG é formada por compostos com essas características (NAZAROFF & ALVAREZ-COHEN, 2001).

O número de VLT e VT para os ensaios realizados sem e com aplicação prévia de ozônio foram diferentes. Para aqueles sem adição de ozônio, os VT foram maiores para TCLV mais altos. Por exemplo, para 50% de ruptura, o VT nos ensaios com os TCLV de 0,9 1,8 2,7 e 3,6 min foram, respectivamente, 1,1 4,9 6,6 e 8,7 L. Summers *et al.* (2011) relataram que, para a adsorção de MOD, o aumento no TCLV resulta em maior oportunidade de contato entre o contaminante (COD, neste caso) e o CAG do filtro. Dessa forma, a TTE (volume de água tratada por massa de CAG) aumenta. Como consequência, a TUC (massa de CAG por volume de água tratada), que é o inverso da TTE, reduz. Essa relação é do tipo saturação, chegando ao ponto em que aumentos no TCLV não incrementam a TTE.

Para os ensaios realizados com pré-ozonização da água filtrada da ETA, o VT até atingir a razão C/C_0 de 0,5 aumentou com o incremento de TCLV, exceto para 3,6 min (respectivamente 4,6, 4,8, 8,8 e 6,8 L). É difícil determinar uma causa específica para essa redução, mas sabe-se que diferenças na concentração

inicial da MOD, a ação do ozônio sobre compostos específicos da MOD e as características do CAG podem influenciar a adsorção. Summers *et al.* (2011) relatam que os incrementos nos volumes tratados nem sempre são lineares com os aumentos de TCLV.

O impacto da aplicação de ozônio no afluente (água filtrada da ETA) só foi mensurável para o TCLV de 0,9 min (Figura 4). Nos demais TCLV, as curvas foram muito próximas. A hipótese que se cria é a de que o efeito da aplicação de ozônio previamente à adsorção só ocorre depois que condições biológicas específicas (crescimento de microrganismos e desenvolvimento de biofilmes) ocorrerem na superfície do carvão. Segundo Crittenden *et al.* (2012), essa é uma desvantagem do método ERCER, visto que ele não possibilita verificar a influência da degradação biológica pelo curto período de ensaio. Dessa maneira, é possível que a remoção de contaminantes orgânicos em filtros CAG em escala piloto e plantas de tratamento em escala real possa ser superior do que aquela obtida em testes ERCER, se houver crescimento de biofilmes na superfície dos carvões.

Absorbância à radiação ultravioleta ao comprimento de onda de 254 nm

A Figura 5 apresenta as curvas comparativas de ruptura para os valores normalizados de absorbância à radiação UV_{254} para os quatro TCLV estudados, para as condições sem e com pré-ozonização. Na Tabela 10 são mostrados os valores de VLT e VT referentes às razões entre absorbâncias UV_{254} nos efluentes e afluentes da coluna ERCER.

Ao contrário do COD, os valores iniciais da absorbância à radiação UV_{254} foram iguais ou próximos a zero (Figura 5). Os volumes tratados até a redução de 50% cresceram com os TCLV, exceto para 2,7 min, tanto na água que não recebeu ozônio quanto na que foi ozonizada. A pré-ozonização resultou em volumes tratados maiores em relação à água sem ozônio. A absorbância à radiação UV_{254} apresenta alta correlação com a presença de substâncias húmicas na água (EDZWALD & TOBIASON, 2011). A aplicação de ozônio pode ter alterado a composição da MOD na água, com a formação de outros

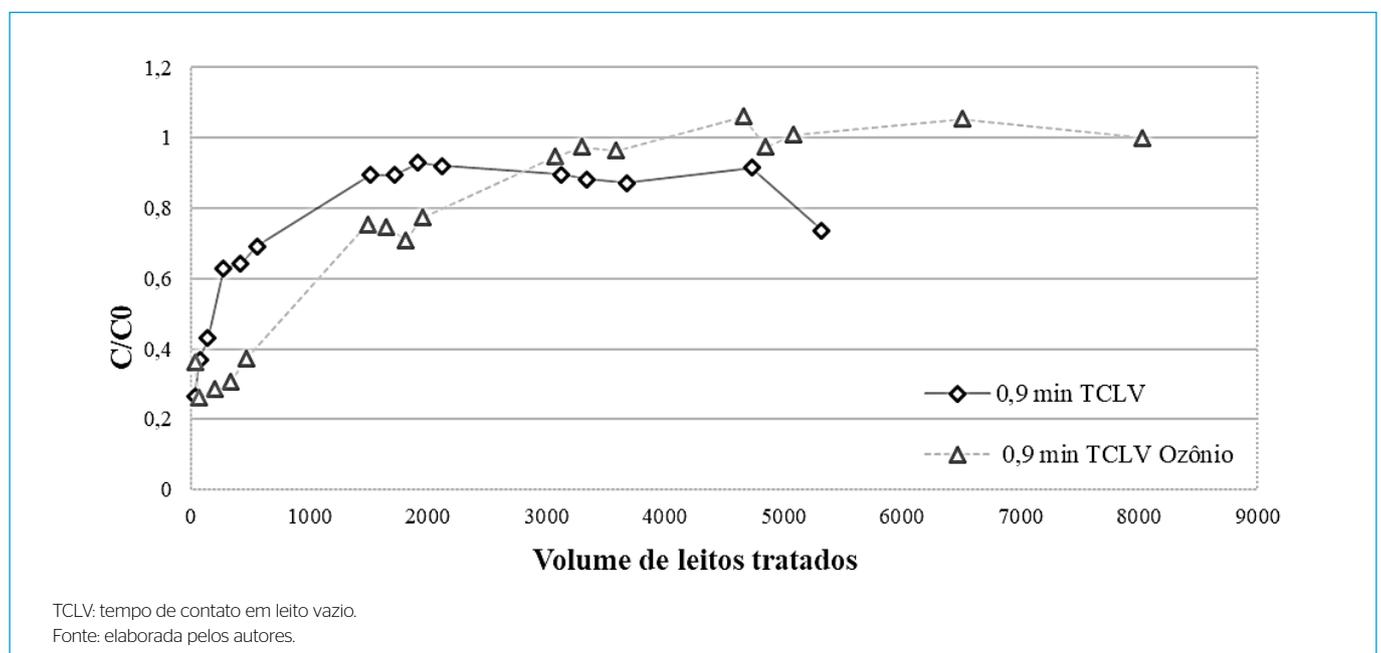


Figura 4 - Curvas comparativas de frações removidas de carbono orgânico dissolvido sem e com aplicação de ozônio para tempo de contato em leito vazio de 0,9 minutos.

compostos não absorvidos pela radiação UV₂₅₄. O maior VT da água pré-ozonizada relativo à absorbância à radiação UV₂₅₄ pode estar relacionado a essa mudança de composição.

Os VLT e VT relativos à absorbância UV diferem dos resultados da MOD medida sob forma de COD. Isso provavelmente se deve às diferenças entre as adsorções dos compostos que contribuem para o COD e os que formam a absorbância UV₂₅₄.

Absorbância específica de radiação ultravioleta

Na Tabela 11 são mostrados os valores das AEUV para os afluentes às colunas ERCER que não receberam ozônio e as que tiveram pré-oxidação. As AEUV das águas ozonizadas foram menores do que as das águas sem ozônio, com reduções que variaram entre 40 e 52%. O fato de as AEUV serem menores nas

águas ozonizadas em relação às águas que não receberam ozônio significa que as reduções do denominador da Equação 10 (COD) foram menores que as reduções no numerador (UV₂₅₄), o que de fato ocorreu. Uma hipótese para essa

Tabela 11 - Absorbância específica à radiação ultravioleta das amostras iniciais e da água ozonizada.

Aflente	AEUV (L.mg ⁻¹ .m ⁻¹)			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Sem ozônio	3,06	2,87	2,49	2,83
Com ozônio	-	-	1,19*	1,70*

*Média de absorbância específica à radiação ultravioleta da água ozonizada afluente às colunas de escala reduzida nas respectivas amostras; AEUV: absorção específica à radiação ultravioleta (L.mg⁻¹.m⁻¹).

Fonte: elaborada pelos autores.

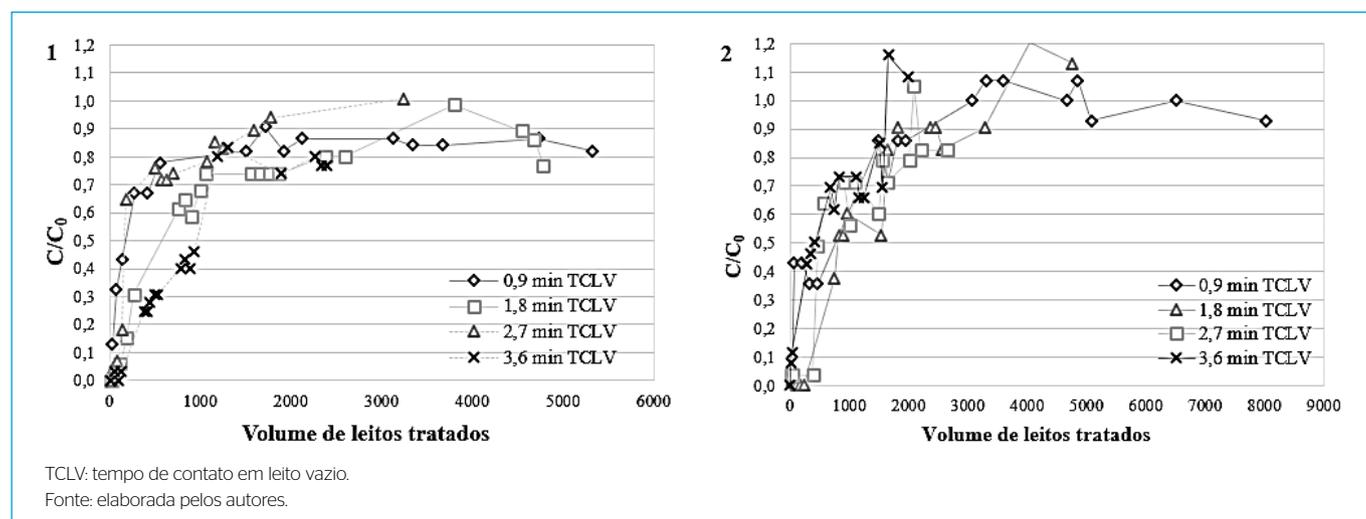


Figura 5 - Curvas de ruptura para absorbância à radiação ultravioleta em 254 nm sem aplicação prévia de ozônio (1) e com aplicação prévia de ozônio (2), para os quatro tempos de contato em leito vazio estudados.

Tabela 10 - Volumes de leitos tratados e volumes tratados relativos a valores de absorbância à radiação ultravioleta em 254 nm nos ensaios rápidos em coluna de escala reduzida, sem e com aplicação prévia de ozônio à água filtrada da estação de tratamento de água.

C/C ₀	TCLV (min)							
	0,9		1,8		2,7		3,6	
	VLT	VT	VLT	VT	VLT	VT	VLT	VT
Ensaio sem adição de ozônio								
Inicial	34	192	118	1344	45	768	133	3040
0,50	170	1100	570	6800	160	2800	960	22000
0,75	520	3000	1900	12200	800	12400	3240	26200
0,90	1700	9900	3240	43400	1600	27168	-	-
Fim	5324	30400	4780	54592	3248	55648	2390	54592
Ensaio com pré-ozonização								
Inicial	202	1152	235	2688	45	768	17	384
0,50	800	4600	800	9400	400	6800	423	9700
0,75	1300	7200	1600	18800	1400	24000	1360	31000
0,90	2200	12800	1825	20700	1800	30800	1620	36800
Fim	8025	45824	4760	54368	2648	45376	1987	45376

C/C₀: valor normalizado de radiação ultravioleta a 254 nm; VLT: volume de leitos tratados (°); VT: volume tratado (mL); TCLV: tempo de contato em leito vazio (min).

Fonte: elaborada pelos autores.

constatação é a de que o ozônio transformou compostos complexos em outros mais simples, que continuaram a contribuir para o COD. A transformação em compostos mais simples, entretanto, reduziu os valores de UV₂₅₄.

A Tabela 12 mostra os resultados das AEUUV nos efluentes das colunas ERCER que receberam afluentes sem e com ozônio. As águas que passaram pelas colunas ERCER, em geral, tiveram AEUUV menores do que aquelas dos afluentes (sem e com ozônio). Não foi possível, entretanto, estabelecer uma correlação direta com os TCLV. Em geral há uma tendência de crescimento dos valores da AEUUV do efluente com o aumento do VLT a um dado TCLV.

As AEUUV das amostras ozonizadas e dos efluentes das colunas ERCER foram menores do que as das amostras iniciais. As diferenças possivelmente se devem à ação do ozônio sobre a concentração da MOD medida como absorvância em UV, sem alterar significativamente o COD. As AEUUV foram menores que 3 em todos os ensaios, sendo os valores para as amostras previamente ozonizadas menores do que os das que não receberam ozônio. Isso indica a predominância da MON de caráter hidrofílico e de baixo peso molecular, sugerindo baixa possibilidade de formação de SPD (EDZWALD & TOBIASON, 2011).

Taxa de transferência específica e taxa de uso do carvão

Na Tabela 9 o VT, as TTE e as TUC do CAG apresentaram variações pela adição ou não de ozônio e pelas TCLV até a uma ruptura específica (C/C₀).

Tabela 12 – Absorvância específica à radiação ultravioleta nos efluentes das colunas de escala reduzida sem e com aplicação de ozônio nos afluentes (L.mg⁻¹.m³)

TCLV (min)	Sem ozônio					
	Imediata	Inicial	50%	75%	90%	Fim
0,9	1,43	1,43	3,01	2,72	2,94	3,28
1,8	0,0	0,89	2,22	2,78	3,09	2,68
2,7	0,0	3,13	2,93	3,13	2,91	3,35
3,6	0,0	0,44	1,41	3,05	2,51	2,98
TCLV (min)	Com ozônio					
	Imediata	Inicial	50%	75%	90%	Fim
0,9	1,94	1,79	1,27	1,13	1,32	1,10
1,8	1,61	0,0	0,66	0,83	1,19	1,13
2,7	0,21	0,15	2,26	1,61	-	1,74
3,6	0,0	0,87	1,46	1,97	2,05	1,85

TCLV: tempo de contato em leito vazio.

Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 13 – Valores de volumes de leitos tratados, volumes tratados, taxas de transferência específicas e taxas de uso do carvão para C/C₀ de 0,5 nas análises com e sem aplicação prévia de ozônio.

TCLV (min)	Sem ozônio				Com ozônio			
	VLT	VT	TTE	TUC	VLT	VT	TTE	TUC
0,9	190	1100	0,35	2,83	800	4600	1,48	0,68
1,8	520	4.850	0,78	1,28	430	4.800	0,77	1,30
2,7	420	6.600	0,67	1,50	510	8.800	0,94	1,06
3,6	382	8.736	0,70	1,43	290	6.800	0,55	1,83

TCLV: tempo de contato em leito vazio; VLT: volume de leito tratado; VT: volume tratado; TTE: taxa de transferência específica; TUC: taxa de uso do carvão.

As unidades de VT, TTE e TUC são, respectivamente, mL, m³.kg⁻¹ e kg.m³.

Fonte: elaborada pelos autores.

Não existe um padrão recomendado de concentração de COD para abastecimento de água, mas o controle é recomendado por sua contribuição na formação de subprodutos da desinfecção. Como ilustração, a Tabela 13 apresenta os valores de VLT, VT, TTE e TUC para os ensaios de adsorção sem e com adição prévia de ozônio caso fosse definida, como limite de operação da coluna, a ruptura C/C₀ de 0,50.

Para alcançar 50% de ruptura no TCLV de 0,9 minutos, a TTE foi maior para o filtro que recebeu água filtrada com ozônio do que para aquele que não recebeu ozônio, respectivamente de 1,48 e 0,35 m³ de água tratada por kg de CAG usado. Da mesma forma, o volume de água tratada com ozônio foi quatro vezes maior (4.600 mL vs. 1.100 mL). Para 1,8 minutos de TCLV, as TTE e as TUC não apresentaram diferenças significativas para os ensaios realizados com e sem a aplicação prévia de ozônio até atingir 50% de ruptura.

No TCLV de 2,7 min, para a ruptura de 50%, a TTE foi 40% maior para o ensaio com a água filtrada que recebeu ozônio. O VT foi igualmente maior (33%). Para 3,6 minutos de TCLV, a TTE até atingir 50% de ruptura foi maior para o ERCER que recebeu água filtrada sem ozônio do que para aquele que recebeu ozônio, respectivamente de 0,70 e 0,55 m³ de água tratada por kg de CAG usado. A TUC também foi menor para o ensaio sem ozônio. É possível que a diferença se deva às desigualdades nas concentrações iniciais do COD, 1,145 mg.L⁻¹ (sem ozônio) e 1,527 mg.L⁻¹ (com ozônio).

As TTE e as TUC encontradas nos ensaios realizados foram menores do que as descritas por Summers *et al.* (2011), Crittenden *et al.* (2012) e Voltan *et al.* (2016). É possível que essas diferenças se devam ao tipo de contaminante medido. Enquanto os experimentos descritos neste trabalho usaram uma medida agregada de matéria orgânica (COD), os autores citados desenvolveram testes ERCER para a remoção de compostos orgânicos específicos.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, utilizou-se água filtrada de uma ETA para realizar testes em colunas ERCER. Os testes foram feitos para águas sem e com pré-ozonização complementar antes da adsorção. As curvas de ruptura para COD mostraram um perfil no qual o efluente iniciava com valores de concentrações normalizadas baixos, mas sempre superiores a zero. Na sequência, as curvas apresentaram um rápido crescimento da concentração em relação ao aumento do número de VLT até atingirem um estágio no qual a razão C/C₀ se tornou estável.

O aumento do TCLV influenciou na ruptura inicial dos ERCER, sendo maior para o menor TCLV. A quantidade de material não absorvível em CAG

esteve na faixa estabelecida na literatura. Para a remoção de MOD medida por meio da absorvância UV₂₅₄, verificou-se que, para atingir 50, 75 e 90% de ruptura, os VT foram maiores para os ensaios com maior TCLV. A aplicação prévia de ozônio causou mudanças nas características iniciais da MOD medidas como COD e absorvância em UV₂₅₄.

O impacto da aplicação de ozônio no afluente (água filtrada da ETA) só foi mensurável para o TCLV de 0,9 min. Nos demais TCLV, as curvas de ruptura para COD foram muito próximas. Com relação à

AEUV, os efluentes das colunas ERCER foram menores para os afluentes pré-ozonizados.

CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Mavaie Jr, P. A.: conceituação, metodologia, investigação, curadoria de dados, análise formal, escrita primeira redação, revisão e edição. Benetti, A. D.: conceituação, metodologia, investigação, análise formal, supervisão, escrita – revisão e edição.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21ª ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test methods for particle size distribution of granular activated carbon*. ASTM D2862. Washington: ASTM, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL. *Standard practice for the prediction of contaminant adsorption on gac in aqueous systems using rapid small-scale column tests*. D6586-03. Washington: ASTM, 2014.
- BENJAMIN, M. M.; LAWLER, D. F. *Water Quality Engineering: physical/chemical treatment processes*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (MON) and its constituents from water by adsorption – A review. *Chemosphere*, v. 166, p. 497-510, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.098>
- CHOWDHURY, Z.; SUMMERS, R.; WESTERHOFF, G.; LETO, B.; NOWACK, K.; CORWIN, C. *Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality*. Washington: AWWA, 2013.
- CRITTENDEN, J. C. REDDY, P.; HARISH A.; TRYNOSKI, J.; HAND, D.; PERRAM D.; SUMMERS, R. Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests. *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 1, p. 77-87, 1991. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1991.tb07088.x>
- CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. *MWH's Water Treatment: principles and design*. 3ª ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.
- ELDER, D.; BUDD, G. C. Overview of water treatment processes. In: EDZWALD, J.K. (Ed.). *Water Quality and Treatment: a handbook on drinking water*. 6ª ed. New York: McGraw-Hill/American Water Works Association, 2011.
- EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E. Chemical principles, source water composition, and watershed protection. In: EDZWALD, J. K. (Ed.). *Water Quality and Treatment: a handbook on drinking water*. 6ª ed. New York: McGraw-Hill/American Water Works Association, 2011.
- EDZWALD, J. K.; KAMINSKI, G. S. A practical method for water plants to select coagulant dosing. *New England Water Works Association*, v. 123, n.1, p.15-31, 2009.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY US (EPA). *IRC Manual for Bench and Pilot-Scale Treatment Studies*. Cincinnati: EPA, 1996.
- FERREIRA FILHO, S. S. *Tratamento de Águas: concepção, projeto e peração de estações de tratamento*. São Paulo: Elsevier, 2017.
- GORA, S.; CHAULK, M.; SHEPPARD, G. *Study on characteristics and removal of natural organic matter in drinking water systems in newfoundland and labrador*. Department of Environment and Conservation, 2011.
- HAMMES, F.; VELTEN, S.; EGLI, T.; JUHNA, T. Biotreatment of drinking water. In: MOO-YOUNG, M. (Ed.). *Comprehensive biotechnology*. 2ª ed. Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 517-530.
- LETTERMAN, R. D.; YIACOUMI, S. Coagulation and flocculation. In: EDZWALD, J. K. (Ed.). *Water Quality and Treatment: a handbook on drinking water*. 6ª ed. New York: McGraw-Hill/American Water Works Association, 2011.
- LEVCHUK, I.; MÁRQUEZ, J. J. R.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (MON) from water by ion exchange – A review. *Chemosphere*, v. 192, p. 90-104, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.101>
- MATILAINEN, A.; GJESSING, E. T.; LAHTINEN, T.; HED, L.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, v. 83, n. 11, p. 1431-1442, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.018>
- MOEL, P. J.; VERBERK, J. Q. J. C.; VAN DIJK, J. C. *Drinking Water: principles and practices*. New Jersey: World Scientific, 2006
- MOLNAR, J.; AGBABA, J.; DALMACIJA, B.; TUBIC, A.; KRČMAR, D.; MALETIC, S.; TOMAŠEVIĆ, D. The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter. *Chemical Engineering Journal*, v. 222, p. 435-443, 2013. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.087>
- NAZAROFF, W. W.; ALVAREZ-COHEN. *Environmental Engineering Science*. New York: Wiley, 2001.
- PODDAR, M.; NAIR, A.; MAHINDRAKAR, A. A Review on the use of rapid small scale column test (RSSCT) on predicting adsorption of various contaminants. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, v. 3, n. 1, p. 77-85, 2013. <http://doi.org/10.9790/2402-0317785>
- RAKNESS, K. I. *Ozone in drinking water treatment: process design, operation and optimization*. 1ª ed. American Water Works Association, 2005.
- ROBERTS, P.; SUMMERS, R. Performance of granular activated carbon for total organic carbon removal. *Journal American Water Works Association*, v. 74, n. 2, p. 113-118, 1982. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1982.tb04858.x>

SILLANPÄÄ, M. *Natural Organic Matter in Water: characterization and treatment methods*. 1ª ed. Elsevier, 2015.

SUMMERS, R. S.; KNAPPE, D. R. U.; SNOEYINK, V. L. Adsorption of organic compound in activated carbon. In: EDZWALD, J. K. (Ed.). *Water Quality and Treatment: a handbook on drinking water*. 6ª ed. New York: McGraw-Hill/American Water Works Association, 2011.

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

TEIXEIRA, P. C.; DONNAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. *Manual de Métodos de Análises de Solos*. 3ª ed. Brasília: EMBRAPA, 2017.

VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, D. B. D.; PASCHOALATO, C. F. R.; BERNARDO, L. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 2, p. 241-250, 2016. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522016138649>

ZIETZSCHMANN, F.; STÜTZER, C.; JEKEL, M. Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater - Aligning breakthrough curves and capacities. *Water Research*, v. 92, p. 180-187, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.056>