

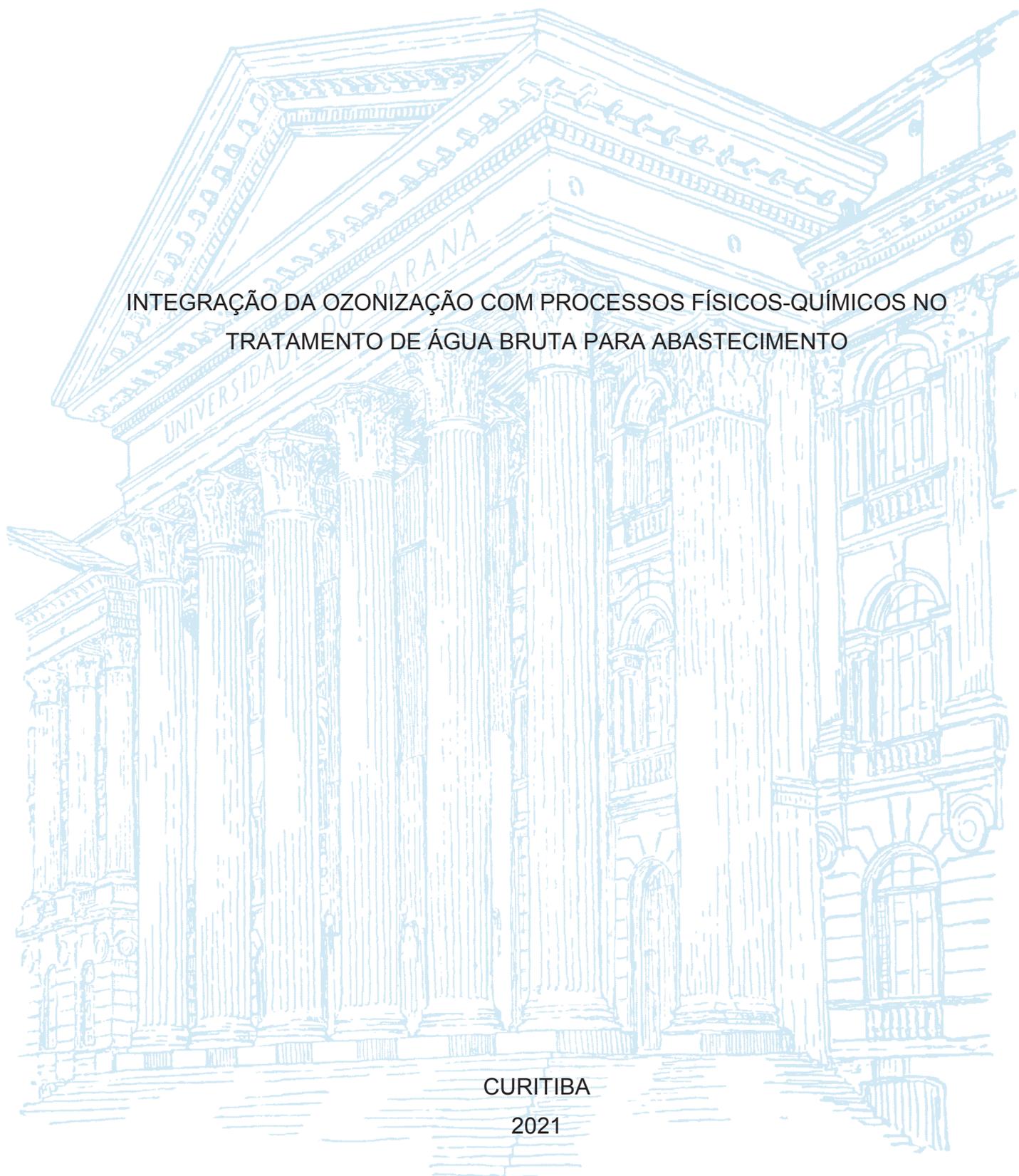
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIELLE RAMOS ARAGÃO DE ARAÚJO

INTEGRAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COM PROCESSOS FÍSICOS-QUÍMICOS NO
TRATAMENTO DE ÁGUA BRUTA PARA ABASTECIMENTO

CURITIBA

2021



GABRIELLE RAMOS ARAGÃO DE ARAÚJO

INTEGRAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COM PROCESSOS FÍSICOS-QUÍMICOS NO
TRATAMENTO DE ÁGUA BRUTA PARA ABASTECIMENTO

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ramiro Gonçalves Etchepare

CURITIBA

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

A663i

Araújo, Gabrielle Ramos Aragão de

Integração da ozonização com processos físico-químicos no tratamento de água bruta para abastecimento [recurso eletrônico]/ Gabrielle Ramos Aragão de Araújo - Curitiba, 2021.

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, do Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ramiro Gonçalves Etchepare

1. Água - Tratamento. 2. Água - Purificação. 3. Oxidação. I. Etchepare, Ramiro Gonçalves. II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 628.1

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **GABRIELLE RAMOS ARAGÃO DE ARAUJO** intitulada: **Integração da ozonização com processos físico-químicos no tratamento de água bruta para abastecimento**, sob orientação do Prof. Dr. RAMIRO GONCALVES ETCHEPARE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Janeiro de 2021.

Assinatura Eletrônica

19/02/2021 14:59:16.0

RAMIRO GONCALVES ETCHEPARE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

26/01/2021 10:11:48.0

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

22/02/2021 21:16:14.0

DANIEL COSTA DOS SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

04/03/2021 06:05:44.0

GUSTAVO RAFAEL COLLERE POSSETTI

Avaliador Externo (INSTITUTO SUPERIOR DE ADMINISTRAÇÃO E ECONOMIA DO MERCOSUL.)

Assinatura Eletrônica

23/02/2021 10:58:39.0

RAFAEL NEWTON ZANETI

Avaliador Externo (DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUAS E ESGOTOS DE PORTO ALEGRE DMAE - POA)

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação de mestrado não poderia ter sido realizada sem o precioso apoio de várias pessoas.

Em primeiro lugar, não posso deixar de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Ramiro Gonçalves Etchepare, por toda a paciência e empenho com que me orientou neste trabalho e em todas as etapas durante o mestrado.

Agradeço a SANEPAR e aos funcionários, que disponibilizaram o espaço, insumos, sempre muito prestativos e receptivos, em especial ao Cavalcante e ao André, que compartilharam comigo seus conhecimentos técnicos e de vida.

Desejo igualmente agradecer a todos os meus amigos do PPGERHA, especialmente Túlio, Jéssica, Mayla, Eduardo e Geovanna, que estiveram presentes em vários dias de laboratório. A Lu e aos outros professores que me ensinaram e contribuíram para meu crescimento. Aqueles amigos da salinha, cujo apoio e amizade estiveram presentes em todos os momentos, desde idas ao RU até fins de semana na salinha.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsas de mestrado.

Por último, quero agradecer à minha família, em especial meus pais, e amigos pelo apoio incondicional, de longe ou de perto. Principalmente a Ana, Yara, Hay, Mel, Vivi, Aline, Jacque e Bruno, todos vocês foram fundamentais nessa jornada.

A todos vocês que acreditaram em mim, muito obrigada!

RESUMO

Os processos de tratamento convencional de água no Brasil incluem operações unitárias de coagulação, floculação, sedimentação, filtração, cloração e fluoretação. Estas técnicas são muitas vezes insuficientes para assegurar uma qualidade química e organoléptica na água potável. O processo de ozonização, em função do alto poder de oxidação, possui grande potencial para ser integrado ao tratamento físico-químico, conforme aplicações e experiências em países europeus, Japão e outros países desenvolvidos. Entretanto, ainda não são reportadas aplicações em estações de tratamento de água no Brasil. O presente trabalho consistiu em um estudo em laboratório para integração do processo de ozonização e físico-químico no tratamento de água bruta do rio Iguazu (PR), com vistas ao abastecimento público. O ozônio foi aplicado na pré-oxidação (antes da coagulação, OFQ) e na ozonização intermediária (após a sedimentação, FQO) para avaliação do efeito de diferentes parâmetros operacionais na qualidade organoléptica da água. Foi montado um sistema experimental consistindo em um equipamento Jartest, para o tratamento físico-químico (FQ), integrado a um sistema de ozonização. Os melhores resultados do tratamento FQ foram obtidos utilizando uma concentração de 35 mg.L^{-1} de PAC em pH 6,5 — e estas condições foram utilizadas nos demais ensaios com ozônio. A aplicação do processo FQO resultou na obtenção de menores valores de cor residual (12 mgPtCo/L), em comparação com o processo FQ, sendo as melhores condições de processo em pH 7 e 30 min de aborbulhamento de ozônio. O emprego do processo OFQ, por sua vez, proporcionou maiores eficiências na redução de turbidez ($\leq 2 \text{ UNT}$) e cor (14 mgPtCo/L) em relação ao processo convencional, com condições otimizadas em pH 6 e 30 min de aborbulhamento. Adicionalmente, com a aplicação do processo OFQ ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$), foi possível a redução de até 20% da concentração otimizada de PAC, sem perda de eficiência na remoção de cor e turbidez. Foi feita uma pré-avaliação de custos operacionais dos processos avaliados, em uma eventual aplicação em escala real, e verificou-se que a utilização do ozônio na etapa de pré-oxidação pode proporcionar uma redução de custos com insumos no tratamento de água de até R\$ 9.671,00, para uma ETA que opera com vazão de 3.800 L.s^{-1} . Foi proposto um projeto conceitual para o escalonamento do sistema de ozonização para escala piloto, integrado ao processo físico-químico, e com vazão máxima de $1,0 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. O sistema é composto por gerador de ozônio, bomba centrífuga multifásica, tanque de alívio com destruidor de *off-gas*, e um reator de contato hidráulico. Espera-se que o presente trabalho possa subsidiar estudos futuros e aplicações de ozônio no tratamento de água para abastecimento.

Palavras-chaves: Ozônio. Tratamento de água. Oxidação. Qualidade organoléptica da água. Pré-oxidação. Oxidação intermediária.

ABSTRACT

The conventional water treatment processes in Brazil includes unitary operations of coagulation, flocculation, sedimentation, filtration, chlorination and fluoridation. These techniques are often insufficient to ensure chemical and organoleptic quality in drinking water. The ozonation process, due to the high oxidation power, has great potential to be integrated to the physicochemical treatment, according to applications and experiences in European countries, Japan, USA and other developed countries. The present work consisted of a laboratory study to integrate the ozonation and physicochemical process in the raw water treatment from the Iguaçu River, with a focus on public supply. Ozone was applied at the pre-oxidation (before coagulation, OFQ) and in intermediate ozonation (after sedimentation, FQO) to evaluate the effect of different operational parameters on the organoleptic quality of the water. An experimental system was set up with a Jartest equipment for the physicochemical treatment (FQ), integrated with an ozonation system. The best results of the FQ treatment were obtained using a concentration of 35 mg.L⁻¹ of PAC at pH 6.5 — and these conditions were used in other ozone tests. The application of the FQO process resulted in lower residual color values (12 mgPtCo/L) compared with the FQ process, the best process conditions were at pH 7 and 30 min of ozone bubbling. The use of OFQ process, in turn, provided greater efficiency in reducing turbidity (≤ 2 UNT) and color (4 mgPtCo/L) compared to the conventional process, with optimized conditions at pH 6 and 30 min of bubbling. Additionally, with the application of the OFQ process (2.0 mg.L⁻¹), it was possible to reduce up to 20% of the optimized PAC concentration, without loss of efficiency in color and turbidity removal. A pre-assessment of the operational costs of the evaluated processes was made, in an eventual real scale application, and it was verified that the use of ozone in the pre-oxidation stage can provide a reduction of daily costs with inputs in the treatment of water of up to R\$ 9,671.00, for a WTP that operates with a flow of 3,800 L.s⁻¹. A conceptual project was proposed for the scale-up of the ozonation system to pilot scale, integrated with the physicochemical process and with a maximum flow rate of 1.0 m³.h⁻¹. The system consists of an ozone generator, a multiphase centrifugal pump, a relief tank with a off-gas destroyer, and a hydraulic contact reactor. It is expected that this work will assist future studies and applications of ozone in drinking water treatment.

Key-words: Ozone. Water treatment. Oxidation. Organoleptic quality of water. Pre-oxidation. Intermediate oxidation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Classes do manancial e as respectivas tecnologias indicadas para o tratamento de água visando a potabilidade.	8
FIGURA 2 – Classificação das partículas na água de acordo com o tamanho. .	10
FIGURA 3 – Carga e variação do potencial zeta.	11
FIGURA 4 – Fatores para definição do coagulante.	14
FIGURA 5 – Diagrama de espécies para sulfato de alumínio.	15
FIGURA 6 – Descrição dos mecanismos da floculação. Descrição dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes, representados pelas letras a, b, c, d, e; Neutralização ou adsorção, representada pelas letras a, f, g, h; Dual system, representado pelas letras i, j, k, l, m; (a) tem-se a difusão das macromoléculas; (b) adsorção das cadeias de polímeros; (c) formação das pontes de ligação; (d) crescimento dos flocos; (e) detalhamento das conformações do polímero (cauda, laços e trens); (f) adsorção do polímero em forma plana; (g) formação dos flocos; (h) detalhamento da carga elétrica na formação dos flocos; (i) partículas em suspensão; (j) adsorção dos polications; (k) formação dos flocos primários; (l) nova adição de poliânions; (m) formação dos flocos secundários.	17
FIGURA 7 – Descrição das velocidades de acomodação e variações de sedimentação.	19
FIGURA 8 – Ilustração do fluxograma da estação de tratamento de água em Wujiang, China	28
FIGURA 9 – Ilustração do fluxograma da estação de tratamento de água Loftsome Bridge, Yorkshire	28
FIGURA 10 – Ilustração do fluxograma do módulo de tratamento de água Ozone Generator TGOGS	28
FIGURA 11 – Formas de atuação do ozônio. Fonte: Adaptado de Gottschalk, Libra e Saupe (2009)	33
FIGURA 12 – Formação de bromato por tratamento com ozônio	35
FIGURA 13 – Ilustração de reatores de contato com destaque em vermelho para zonas mortas. Fonte: Adaptado de AWRA, ASCE e AWWA (1998)	39
FIGURA 14 – Etapas do estudo experimental em escala de laboratório	41
FIGURA 15 – Gerador de ozônio por lâmpada UV. Indicado em vermelho o reator com a lâmpada UV e em verde o painel do medidor ORP	45

FIGURA 16 – Ilustração esquemática dos equipamentos da Usina de Oxigênio. 1: compressor de ar; 2: cilindro de ar comprimido; 3: desumidificador de ar; 4: concentrador de oxigênio; 5: cilindro de oxigênio	46
FIGURA 17 – Frascos lavadores de gás com difusor de pedra pome	47
FIGURA 18 – Barrilete utilizado nos ensaios de ozonização	47
FIGURA 19 – Ilustração da configuração dos frascos lavadores de gás	55
FIGURA 20 – Ilustração esquemática do sistema em bancada para variação da concentração de ozônio produzida	55
FIGURA 21 – Ilustração esquemática do fluxograma de processo para os estudos da ozonização intermediária	58
FIGURA 22 – Ilustração esquemática do fluxograma de processo para os estudos da pré-ozonização	59
FIGURA 23 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na redução de turbidez. Concentração de PAC: 30 mg.L ⁻¹	63
FIGURA 24 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na redução de turbidez. Concentração de Sulfato de Alumínio: 30 mg.L ⁻¹	64
FIGURA 25 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na redução de turbidez. Concentração de Polímero Orgânico: 25 mg.L ⁻¹	65
FIGURA 26 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na eficiência de redução de turbidez com o uso de diferentes coagulantes. Concentração de Sulfato de Alumínio: 30 mg.L ⁻¹ ; Concentração de PAC: 30 mg.L ⁻¹ . Concentração de Polímero Orgânico: 25 mg.L ⁻¹	66
FIGURA 27 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Sulfato de Alumínio na redução de turbidez. pH: 8,0	69
FIGURA 28 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do PAC na redução de turbidez. pH: 6,5	69
FIGURA 29 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Polímero Orgânico na redução de turbidez. pH: 6,5	70
FIGURA 30 – Lodo formado no processo físico-químico seguido de sedimentação, com a utilização de PAC e Sulfato de Alumínio. Sulfato de Alumínio: pH 8,0; PAC: pH 6,5. (a) PAC (35 mg.L ⁻¹); (b) Sulfato de Alumínio (15 mg.L ⁻¹)	71
FIGURA 31 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes gradientes de mistura rápida. Efeito do Gmr na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH: 6,5; Gml: 30 s ⁻¹	73
FIGURA 32 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes gradientes de mistura lenta (Gml). Efeito do Gml na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH: 6,5; Gmr: 125 s ⁻¹	74

FIGURA 33 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Polímero Aniônico na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH: 6,5; Gmr: 125 s ⁻¹ ; Gml: 30 s ⁻¹	76
FIGURA 34 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Polímero Catiônico na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH: 6,5; Gmr: 125 s ⁻¹ ; Gml: 30 s ⁻¹	77
FIGURA 35 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Polímero Orgânico na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH: 6,5; Gmr: 125 s ⁻¹ ; Gml: 30 s ⁻¹	77
FIGURA 36 – Lodo formado no processo físico-químico seguido de sedimentação, com a utilização de Polímero Aniônico, orgânico e catiônico. (a) Polímero Catiônico: 1,0 mg.L ⁻¹ ; (b) Polímero Orgânico: 0,25 mg.L ⁻¹ ; Polímero Aniônico: 0,50 mg.L ⁻¹	78
FIGURA 37 – Produção de ozônio. Efeito da ozonização no pH da solução KI (2%). Tempo de aborbulhamento: 10 min. Pressão no gerador de 0,2 bar. Configuração de fluxo de O ₃ direcionado apenas para os frascos lavadores de gás	80
FIGURA 38 – Produção de ozônio. Efeito da ozonização na temperatura da solução KI (2%). Tempo de aborbulhamento: 10 min; Pressão no gerador de 0,4 bar. Configuração de fluxo de O ₃ dividido entre barrilete e frascos lavadores de gás	81
FIGURA 39 – Ozonização intermediária. Efeito do tempo de aborbulhamento e do pH na produção de O _{3off-gas} . Produção de ozônio: 1 mg.L ⁻¹ .	83
FIGURA 40 – Ozonização intermediária. Efeito do tempo de aborbulhamento na temperatura. Produção de ozônio: 1 mg.L ⁻¹	85
FIGURA 41 – Redução de turbidez da água bruta comparativa entre os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1 mg.L ⁻¹ ; Turbidez da água bruta: 26 ± 1,7 UNT	87
FIGURA 42 – Remoção de cor comparativa entre os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35mg.L ⁻¹ ; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1 mg.L ⁻¹ ; Cor média da água bruta: 105 ± 2,8 mgPtCo/L	89
FIGURA 43 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento e do pH na produção de O _{3off-gas} . Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	91

FIGURA 44 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento na temperatura. Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	93
FIGURA 45 – Remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10). Turbidez média da água bruta: 30 ± 9 UNT; Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹ ; Diferentes tempos de aborbulhamento no processo OFQ: 5–30 min	96
FIGURA 46 – Remoção de cor comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10). Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹ ; Diferentes tempos de aborbulhamento no processo PO e OFQ: 5–30 min	97
FIGURA 47 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento na variação do pH (pH inicial 4 a 10). Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	100
FIGURA 48 – Remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do PAC em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹ .	101
FIGURA 49 – Eficiência de remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do PAC em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	101
FIGURA 50 – Remoção de cor comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do PAC em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	102
FIGURA 51 – Eficiência de remoção de cor comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do PAC em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	102
FIGURA 52 – Monitoramento da condutividade da água tratada com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10), tempos de aborbulhamento (5–30 min) e concentração de coagulante (100%) aplicada nos processos. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	103

FIGURA 53 – Monitoramento da condutividade da água tratada com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10), tempos de aborbulhamento (5–30 min) e concentração de coagulante (90%) aplicada nos processos. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	104
FIGURA 54 – Monitoramento da condutividade da água tratada com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10), tempos de aborbulhamento (5–30 min) e concentração de coagulante (80%) aplicada nos processos. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	104
FIGURA 55 – Lodo formado no processo de clarificação da água bruta. Comparativo entre os processos OFQ e FQ seguidos de sedimentação. Configuração alta de produção do ozônio (2 mg.L ⁻¹). Legenda: A: Tempo de aborbulhamento 5 min e pH 6; B: Tempo de aborbulhamento 10 min e pH 7; C: Tempo de aborbulhamento 20 min e pH 7; D: Tempo de aborbulhamento 30 min e pH 6; E: Apenas tratamento físico-químico, pH 6,5 e 35 mg.L ⁻¹ de PAC	106
FIGURA 56 – Resultados obtidos nos ensaios FQO com produção de ozônio de 1 mg.L ⁻¹ e OFQ com produção de ozônio de 2 mg.L ⁻¹ . Efeito de diferentes valores de pH e tempo de aborbulhamento na remoção de turbidez	109
FIGURA 57 – Resultados obtidos nos ensaios do tratamento FQO com produção de ozônio de 1 mg.L ⁻¹ e tratamento OFQ com produção de ozônio de 2 mg.L ⁻¹ . Efeito de diferentes valores de pH e tempo de aborbulhamento na remoção de cor	111
FIGURA 58 – Ilustração esquemática do fluxograma do projeto de aplicação do ozônio em escala piloto. Legenda: 1: Gerador de ozônio; 2: Bomba multifásica; 3: Tanque de alívio; 4: Destruidor de O _{3off-gas} ; 5: reator hidráulico serpentinado. Adaptado de ILUSTRAÇÃO... (2020)	114
FIGURA 59 – Ilustração esquemática do reator reator hidráulico serpentinado. .	115

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Caracterização dos processos de desestabilização das partículas	13
QUADRO 2 – Valores do potencial padrão de redução dos agentes oxidantes	21
QUADRO 3 – Vantagens e desvantagens de processos de desinfecção primária e residual no sistema	24
QUADRO 4 – Subprodutos de alguns métodos de desinfecção	24
QUADRO 5 – Dados de algumas estações que utilizam ozônio no tratamento de água para potabilização	27
QUADRO 6 – Informações de alguns trabalhos que utilizaram o ozônio, o ponto de aplicação, os resultados e efeitos obtidos	30
QUADRO 7 – Características hidráulicas de reatores em estações de tratamento de água	39
QUADRO 8 – Informações técnicas dos equipamentos utilizados nas análises dos parâmetros de qualidade da água	42
QUADRO 9 – Características dos reagentes utilizados nos ensaios de tratamento físico-químico	43
QUADRO 10 – Métodos de análise dos parâmetros de caracterização da água bruta do Rio Iguaçu (ETAIA)	48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Concentração máxima permissível de trihalometanos em águas de abastecimento de alguns países	25
TABELA 2 – Diluição e concentração dos reagentes utilizados nos ensaios de jarros	44
TABELA 3 – Informações técnicas dos equipamentos da Usina de Oxigênio . .	46
TABELA 4 – Gradiente de velocidade avaliado nos ensaios de mistura rápida .	50
TABELA 5 – Gradiente de velocidade avaliado nos ensaios de mistura lenta . .	51
TABELA 6 – Variáveis e níveis selecionados para o planejamento fatorial nos ensaios de ozonização intermediária	52
TABELA 7 – Níveis com os ensaios realizados na ozonização intermediária . .	52
TABELA 8 – Variáveis e níveis selecionados para o planejamento fatorial nos ensaios de pré-ozonização	52
TABELA 9 – Níveis de parâmetros de processo utilizados nos ensaios de pré-ozonização	54
TABELA 10 – Caracterização da água bruta em comparação com os padrões estipulados pela Resolução CONAMA 357/2005	60
TABELA 11 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na redução de turbidez com o uso de diferentes coagulantes. Concentração de Sulfato de Alumínio: 30 mg.L ⁻¹ ; Concentração de PAC: 30 mg.L ⁻¹ . Concentração de Polímero Orgânico: 25 mg.L ⁻¹	62
TABELA 12 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes coagulantes. Efeito da concentração do coagulante na redução de turbidez. PAC: pH 6,5; Sulfato de Alumínio: pH 8,0; Polímero Orgânico: pH 6,5	67
TABELA 13 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes gradientes de mistura rápida (Gmr). Efeito do Gmr na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH: 6,5; Gml: 30 s ⁻¹	72
TABELA 14 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes gradientes de mistura lenta (Gml). Efeito do Gml na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH: 6,5; Gmr: 125 s ⁻¹	73
TABELA 15 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes flocculantes. Efeito da concentração do flocculante na eficiência de redução de turbidez. pH do meio: 6,5; Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; Gmr: 125 s ⁻¹ ; Gml: 30 s ⁻¹	75
TABELA 16 – Produção de ozônio. Ozonização em solução KI (2%). Tempo de aborbulhamento: 10 min. Pressão no gerador de ozônio: 0,2 bar .	79

TABELA 17 – Produção de ozônio. Ozonização em solução KI (2%). Tempo de aborbulhamento: 10 min; Pressão no gerador de 0,4 bar	80
TABELA 18 – Ozonização intermediária. Efeito do tempo de aborbulhamento e do pH na produção de $O_{3off-gas}$. Produção de ozônio: 1 mg.L ⁻¹	83
TABELA 19 – Ozonização intermediária. Efeito do tempo de aborbulhamento na temperatura. Produção de ozônio: 1 mg.L ⁻¹	84
TABELA 20 – Redução de turbidez da água bruta comparativa entre os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1 mg.L ⁻¹ ; Turbidez da água bruta: 26 ±1,7 UNT	86
TABELA 21 – Remoção de cor da água bruta comparativa entre os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1 mg.L ⁻¹ ; Cor média da água bruta: 105 ± 2,8 mgPtCo/L	88
TABELA 22 – Monitoramento do oxigênio dissolvido da água tratada com os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35 mg.L ⁻¹ ; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1 mg.L ⁻¹ ; Turbidez da água bruta: 26 UNT; Concentração de oxigênio dissolvido da água bruta: 1 mg.L ⁻¹	90
TABELA 23 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento e do pH na produção de $O_{3off-gas}$. Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	91
TABELA 24 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento na temperatura. Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	92
TABELA 25 – Pré-ozonização com o processo PO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30min) na redução de turbidez. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	94
TABELA 26 – Remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10). Turbidez média da água bruta: 30 ±9 UNT; Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹ ; Tempos de aborbulhamento no processo OFQ: 5–30 min	95

TABELA 27 – Remoção de cor comparativa entre os processos PO, OFQ e FQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10). Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹ ; Diferentes tempos de aborbulhamento nos processos PO e OFQ: 5–30 min	98
TABELA 28 – Monitoramento do oxigênio dissolvido e condutividade com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) nos processos. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	99
TABELA 29 – Resultados obtidos nos ensaios FQO com produção de ozônio de 1 mg.L ⁻¹ e OFQ com produção de ozônio de 2 mg.L ⁻¹ . Efeito de diferentes valores de pH e tempo de aborbulhamento na remoção de turbidez	108
TABELA 30 – Resultados obtidos nos ensaios FQO com produção de ozônio de 1 mg.L ⁻¹ e OFQ com produção de ozônio de 2 mg.L ⁻¹ . Efeito de diferentes valores de pH e tempo de aborbulhamento na remoção de cor	110
TABELA 31 – Informações utilizadas para a pré-avaliação comparativa entre os custos operacionais do processo de FQ e OFQ	112
TABELA 32 – Simulação comparativa dos custos de insumos para os processos FQ e OFQ (com aplicação de 100% e 80%) associados a cloração. Concentração de ozônio de 2 mg.L ⁻¹ de O ₃	113
TABELA 33 – Remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do coagulante em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	136
TABELA 34 – Pré-ozonização. Eficiência de remoção de cor comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração de coagulante em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	137
TABELA 35 – Comparativo entre a variação da condutividade com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10), tempos de aborbulhamento (5–30 min) e concentração de coagulante aplicada nos processos. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L ⁻¹	138

TABELA 36 – Simulação comparativa dos custos de insumos para os processos FQ e OFQ (com aplicação de 100% e 80%) associados a cloração para ETA Iguaçu. Concentração de ozônio de 2 mg.L ⁻¹ de O ₃ . . .	142
TABELA 37 – Resultados do cálculo do comprimento necessário da tubulação de acordo com o tempo de contato e vazão.	143

LISTA DE ABREVIATURAS E DE SIGLAS

ANA Agência Nacional de Águas

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO Demanda Química de Oxigênio

E° Potencial padrão de redução

ETAIA Estação de Tratamento de Água Industrial de Araucária

FAD Flotação por ar dissolvido

FQ Tratamento físico-químico

FQO Físico-químico e ozonização

G Gradiente de velocidade

Gml Gradiente de mistura lenta

Gmr Gradiente de mistura rápida

KI Iodeto de Potássio

MIB 2-metilisoborneol

MON Matéria Orgânica Natural

MS Ministério da Saúde

O₃ Ozônio

OFQ Pré-ozonização e físico-químico

ORP Potencial de oxidação e redução

P.A. Polímero Aniônico

P.C. Polímero Catiônico

P.O. Polímero Orgânico

PAC Cloreto de Polialumínio

PMTA Pressão Máxima de Trabalho

PO Tratamento com pré-ozonização

RMC Região Metropolitana de Curitiba

S.A. Sulfato de Alumínio

SAIC Sistema de Abastecimento Integrado de Curitiba

SANEPAR Companhia de Saneamento do Paraná

USEPA United States Environmental Protection Agency

UV Ultravioleta

UVT Transmissão ultravioleta

log Logaritmo

LISTA DE SÍMBOLOS

μg	Micrograma
ηg	Nanograma
V	Volts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	ÁGUA PARA ABASTECIMENTO	4
3.1.1	Situação nacional do abastecimento público de água	4
3.1.2	Rio Iguaçu	5
3.2	PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA	6
3.3	PRINCÍPIOS FÍSICO-QUÍMICOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA	9
3.3.1	Pré-tratamento	9
3.3.2	Coagulação	10
3.3.3	Floculação	16
3.3.4	Sedimentação	18
3.3.5	Filtração	19
3.3.6	Desinfecção e Oxidação	20
3.4	OZÔNIO	25
3.4.1	Oxidação com ozônio	29
3.4.2	Remoção de compostos odoríferos	33
3.4.3	Remoção de partículas pelo uso de ozônio	34
3.4.4	Subprodutos da ozonização	35
3.4.5	Sistema de ozonização	36
3.4.5.1	Gerador de ozônio	37
3.4.5.2	Alimentador de gás	37
3.4.5.3	Reator de contato	37
3.4.5.4	Destruidor de off-gas	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	MATERIAIS	41
4.1.1	Tratamento físico-químico	42
4.1.2	Tratamento com ozônio	44
4.2	MÉTODOS	47
4.2.1	Caracterização da água bruta	48
4.2.2	Tratamento físico-químico	49
4.2.2.1	Ensaio para a avaliação do efeito do pH na clarificação da água bruta	49

4.2.2.2	Ensaio para a avaliação do efeito da concentração de coagulante na clarificação da água bruta	50
4.2.2.3	Ensaio para a avaliação do efeito do gradiente de mistura rápida e lenta na clarificação da água bruta	50
4.2.2.4	Ensaio para a avaliação do efeito da concentração de floculante na clarificação da água bruta	51
4.2.3	Estudos de ozonização	51
4.2.3.1	Medição da concentração de ozônio produzida	56
4.2.3.2	Clarificação da amostra a ser ozonizada	57
4.2.3.3	Ensaio de ozonização intermediária	57
4.2.3.4	Ensaio de pré-ozonização	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA	60
5.2	TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO	61
5.2.1	Efeito do pH de coagulação na clarificação da água bruta	61
5.2.2	Efeito da concentração de coagulantes na clarificação da água bruta	66
5.2.3	Efeito do gradiente de velocidade na mistura rápida (Gmr) e mistura lenta (Gml) na clarificação da água bruta	72
5.2.4	Efeito do uso e concentração de floculantes na clarificação da água bruta	74
5.3	AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO	79
5.4	RESULTADOS DO ESTUDO DA OZONIZAÇÃO INTERMEDIÁRIA	82
5.4.1	Efeito da ozonização intermediária na remoção de turbidez e cor	85
5.5	RESULTADOS DO ESTUDO DA PRÉ-OZONIZAÇÃO	90
5.5.1	Resultados da produção de $O_{3off-gas}$ na pré-ozonização	90
5.5.2	Efeito da pré-ozonização na remoção de turbidez e cor	93
5.5.3	Efeito da pré-ozonização na redução da concentração de coagulante	100
5.5.4	Efeito da pré-ozonização na formação de flocos	105
5.6	COMPARAÇÃO ENTRE OS LOCAIS DE APLICAÇÃO DE OZÔNIO	106
5.7	PRÉ-AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE CUSTOS OPERACIONAIS DO TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAL E O TRATAMENTO INTEGRADO COM A OZONIZAÇÃO	111
5.8	PROJETO DE IMPLANTAÇÃO DO OZÔNIO EM ESCALA PILOTO	113
6	CONCLUSÕES	116
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

APÊNDICES	135
APÊNDICE A	RESULTADOS DO EFEITO DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NA REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COAGULANTE 136
APÊNDICE B	MEMÓRIA DE CÁLCULO DO CONSUMO DE INSUMOS . 139
APÊNDICE C	MEMÓRIA DE CÁLCULO DO REATOR 143

1 INTRODUÇÃO

O setor produtivo de água para abastecimento público enfrenta uma série de desafios relacionados ao aprimoramento dos serviços de tratamento e distribuição de água potável. O aumento da demanda por água acarreta um aumento da pressão sobre os mananciais de abastecimento; e a precariedade e/ou inexistência de sistema de coleta e tratamento de esgotos domésticos e efluentes líquidos industriais, apontam para a necessidade de investimentos em novas metodologias para o tratamento de água. A recente crise hídrica no estado do Paraná, iniciada em junho de 2019, reduziu os níveis de água dos reservatórios de abastecimento para 40% do total e intensificou a pressão nos mananciais (PARANÁ. . . , 2020). Desse modo, a necessidade em quebrar paradigmas nos atuais sistemas de tratamento de água se torna cada vez mais evidente, ao mesmo tempo em que aumenta a preocupação em produzir água de abastecimento com uma qualidade elevada.

No Brasil, os padrões de qualidade da água, com respeito a parâmetros estéticos, microbiológicos, compostos orgânicos, inorgânicos e subprodutos da desinfecção, são estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde (MS) (BRASIL, 2017). Com relação à remoção de compostos orgânicos sintéticos, inorgânicos e agrotóxicos, ainda que de modo incidental seja possível garantir alguma remoção desses compostos na água bruta, é importante salientar que os processos de tratamento convencionais não são projetados com a finalidade de garantir esse tipo de remoção. Neste contexto, a presença de compostos causadores de alterações nas características organolépticas da água potável, tais como turbidez, cor, sabor e odor, foram reportados em diversas regiões brasileiras, incluindo Curitiba e Rio de Janeiro em 2020, os Estados da Paraíba e do Rio Grande do Sul em 2018, e São Paulo em 2008 (NOTA. . . , 2020; ALTERAÇÃO. . . , 2020; SANEPAR, 2020b,c,d). Essas alterações na qualidade organoléptica da água, em específico, pode influenciar a rejeição por parte da população abastecida, e levar o consumidor à busca de outras fontes de água, por vezes menos seguras (LIBÂNIO, 2010; YAO et al., 2018).

Além disso, cumpre-se destacar que a produção e o uso crescente de compostos químicos têm levado ao aumento na concentração de micropoluentes, também conhecido como “poluentes de preocupação emergente” em matrizes ambientais. Estes compostos não são facilmente removidos por tecnologias convencionais de tratamento de água e esgoto e não estão incluídos na referida Portaria de Potabilidade, nos programas de monitoramento de rotina pelos órgãos de meio ambiente e saúde, e tampouco estão inseridos nas normativas ou legislações de controle ambiental. Apesar de serem encontrados em concentrações reduzidas (ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e $\eta\text{g.L}^{-1}$), a presença

de produtos farmacêuticos, cosméticos, plastificadores, pesticidas e outros, podem produzir efeitos tóxicos aos organismos expostos, inclusive seres humanos. Ainda, alguns reagentes utilizados no tratamento de água são questionados por possíveis efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, tais como os sais de alumínio utilizados para coagulação, floculantes comerciais a base de poliacrilamidas, e o cloro e suas variantes (LIMA et al., 2018; MANSOURI et al., 2019; RICHARDSON; KIMURA, 2017; SALEEM; BACHMANN, 2019; ORGANIZATION et al., 2017; RONDEAU et al., 2009; USEPA, 2017).

Isto posto, torna-se cada vez mais imperativo assegurar a redução de concentração de destes contaminantes mencionados, eventualmente presentes nas águas utilizadas para abastecimento, através de novas técnicas de tratamento — que precisam ser desenvolvidas, aplicadas e aperfeiçoadas (LIBÂNIO, 2010; YAO et al., 2018). Essa busca por novas formas de tratamento não implica necessariamente em desenvolver uma nova tecnologia ou processo indisponível no mercado de saneamento. O ozônio, por exemplo, por ser um excelente oxidante e desinfetante, vem sendo empregado no tratamento de água há mais de 100 anos em países como a França, Estados Unidos, Holanda e Japão, onde é aplicado para adequar a água tratada a padrões restritivos de desinfecção, reduzir a geração de subprodutos da desinfecção (DBPs) do cloro e pesticidas, atender à demanda organoléptica de sabor, odor e cor, e, em alguns casos, reduzir o custo operacional do tratamento. As estações que atualmente fazem uso do ozônio foram construídas e projetadas com base nos dados conhecidos das plantas europeias. Entretanto, no Brasil, não há relatos sobre a utilização de ozônio em estações de tratamento de água — e como o clima e critérios de desinfecção brasileira são diferentes dos países mencionados, são necessários estudos mais aprofundados dos parâmetros de projetos para adaptar o modo de operação para a realidade local e impulsionar o aumento do número de aplicações (RAKNESS, 2011; BU et al., 2019; BENIWAL et al., 2018; MANSOURI et al., 2019).

O foco do presente trabalho é estudar a integração da técnica de ozonização aos processos físico-químicos convencionais de tratamento de água, visando avaliar eventuais benefícios na qualidade organoléptica da água, otimização de parâmetros operacionais e o uso de reagentes químicos.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é integrar a técnica de ozonização com processos físico-químicos convencionais, em escala de laboratório, no tratamento de água bruta para abastecimento, visando avaliar padrões organolépticos e determinar parâmetros de processo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são os seguintes:

- i. Avaliar e determinar parâmetros de processo do tratamento físico-químico (tipo e concentração de coagulantes e de floculantes, pH do meio e gradiente de velocidade) de água bruta do Rio Iguazu;
- ii. Avaliar o processo da ozonização (concentração de ozônio, pH do meio, tempo de contato), empregado em diferentes pontos do tratamento físico-químico da água (pré-oxidação e oxidação intermediária), com relação a melhoria de qualidade organoléptica da água;
- iii. Avaliar uma eventual redução na concentração de coagulante aplicada na água bruta, pelo uso da ozonização na pré-oxidação;
- iv. Realizar uma avaliação de custos do processo de ozonização e um projeto conceitual de escalonamento do sistema para nível piloto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÁGUA PARA ABASTECIMENTO

3.1.1 Situação nacional do abastecimento público de água

O Brasil é um país que possui uma vasta quantidade de água, contudo, apenas alguns centros urbanos atendem as necessidades básicas da população. Este fato se deve ao país possuir uma grande diversidade socioeconômica, cultural e geoclimática, o que reflete na distribuição da população no próprio território brasileiro.

As regiões brasileiras com uma maior concentração da população e de atividades econômicas, apresentam melhores indicadores em relação à porcentagem da população atendida e com abastecimento satisfatório. Entretanto, o que ocorre nas regiões metropolitanas é a falta de água bruta com qualidade e quantidade suficiente para atender a demanda. Além disso, há um conflito pelo uso da água, quando o mesmo manancial deve atender ao abastecimento público e industrial, enquanto se tenta preservar ou até mesmo remediar áreas degradadas de um recurso hídrico. Por outro lado, há regiões com maior disponibilidade hídrica e que enfrentam adversidades de abastecimento por falta de infraestrutura, acesso e dificuldades financeiras para a construção ou manutenção das ETAs (ABES, 2015).

A disponibilidade hídrica do Brasil é de 91 mil $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, para águas superficiais. Considerando-se a região amazônica, por exemplo, a disponibilidade hídrica atinge vazão de 74 mil $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, concentrando 81% dos recursos hídricos brasileiros em menos da metade da área territorial do País. Esse é um dos principais desafios no abastecimento de água, visto que a maior concentração da população encontra-se na metade territorial do Brasil que possui apenas 20% dos recursos hídricos. Em um panorama nacional, a maioria dos municípios brasileiros é abastecida por sistemas isolados, onde as ETAs abastecem apenas um município. Somente 14% dos sistemas são integrados, abastecendo mais de um município a partir do mesmo manancial, como é o caso do Sistema de Abastecimento Integrado da Região Metropolitana de Curitiba (SAIC), que abrange os sistemas produtores Iguaçu, Iraí, Passaúna e Miringuava (ANA, 2010).

Com relação à atual demanda média do País para o abastecimento urbano, a projeção feita pela Agência Nacional de Águas — ANA (2010), aponta um crescimento de 570 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ em 2015 para 630 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ em 2025, entretanto, considerando que 84% das sedes urbanas precisam de investimentos para adequação, para reduzir o índice de perdas na distribuição de água (índice nacional 39,2%), para aumentar o índice de atendimento com rede água (índice nacional 92,9%), ou para melhoria da qualidade da água tratada. Assim, o setor público de abastecimento precisa se adaptar para evitar

um deficit de água no futuro (SNIS, 2019).

De acordo com o Plano Diretor do Sistema de Abastecimento de Água Integrado de Curitiba e Região Metropolitana, elaborado pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR (CURITIBA, 2013), o diagnóstico do sistema de abastecimento já apresentava um deficit de produção de $687 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ no ano de 2013. A preocupação imediata do Estado do Paraná são as regiões norte e sul. A região sul, especificamente, sofre com a variação do Rio Miringuava e com a sobrecarga no abastecimento no município de Araucária por ser um polo industrial da Região Metropolitana de Curitiba (RMC).

Além dessas previsões, a recente crise hídrica ocasionada pela maior estiagem dos últimos 50 anos (ECONOMIA. . . , 2020), prejudica ainda mais o sistema de abastecimento. Somando isso ao isolamento social, devido à pandemia COVID-19¹, resultou em um aumento de 10% no consumo de água. Esses fatores levantam questionamentos a respeito da disponibilidade de água, fontes alternativas, o reuso, novos tratamentos e a sensibilização da população para um consumo consciente (ESTIAGEM. . . , 2020; PARANÁ. . . , 2020). Intensificando a necessidade de discussões sobre a filosofia por trás do tratamento de água para abastecimento e a quebra de paradigmas, onde ao invés de priorizar apenas a qualidade biológica da água tratada, há a preocupação com a qualidade química e os efeitos que a utilização de alguns produtos químicos podem ocasionar a longo prazo, assim como a revisão de concentrações mais restritivas para alguns parâmetros de qualidade.

3.1.2 Rio Iguaçu

O Rio Iguaçu, objeto da presente pesquisa, está localizado no Estado do Paraná, e é considerado o maior rio totalmente paranaense, possuindo uma extensão de 1.320 km, e atravessando três planaltos até desaguar no Rio Paraná. A principal contribuição ao rio advém dos rios Iraí, Atuba, Passúna, Barigui, Verde, Passa Dois, da Várzea, Chopin, Palmital, Cavernoso, Adelaide, Castro Alves, Gonçalves Dias, Ampére e Silva Jardim. A Bacia do Rio Iguaçu cobre uma superfície de 55.024 km², e quando somada a área em território argentino, a bacia possui uma área de 70.800 km². Por ser um rio que percorre a área urbana, possui influência direta de substâncias poluidoras de origem doméstica, industrial e de escoamento difuso, sendo a maioria sem tratamento. Atualmente, é o rio que abastece a Estação de Tratamento de Água Industrial de Araucária (ETAIA) da SANEPAR que fornece água para 4 indústrias da região (ÁGUAS DO PARANÁ, 2005).

Estudos realizados ao longo do Rio Iguaçu apontam condições adversas de

¹ Decreto Nº421/2020 declara situação de emergência em saúde pública, em decorrência da infecção humana pelo novo Coronavírus (COVID 19).

qualidade da água, com altos teores de coliformes e de matéria orgânica. Quando avaliado os parâmetros de qualidade demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), há registros de valores acima do permitido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para a classe desse rio (CONAMA, 2005). Nesses casos, em que a qualidade da água é comprometida, pode acarretar impactos na degradação do meio ambiente e em restrições dos usos múltiplos da água preconizados pela Política Nacional de Recursos Hídricos (BRASIL, 1997), impossibilitando o uso recreacional, pesca ou abastecimento humano, e resultando no aumento no custo de tratamento. Em função da intensificação deste processo de degradação deste corpo hídrico, em 2006, a SANEPAR interrompeu a captação no Rio Iguaçu, devido ao declínio da qualidade da água, o conseqüente aumento do uso de produtos químicos e encarecimento do tratamento para o abastecimento urbano (CURITIBA, 2013; IBGE, 2015; KNAPIK, 2009).

A atual situação da qualidade de água do Rio Iguaçu poderia ser revertida se ocorresse à sensibilização para revitalização dos rios urbanos. A constante busca por novas fontes pode oferecer uma nova solução para atender a demanda do abastecimento, entretanto, a buscando por fontes em pontos cada vez mais distantes, ocasiona a elevação dos custos da captação, adução e tratamento. Neste contexto, é possível a revitalização dos rios urbanos e lençol freático, utilizando diversas ferramentas e estratégias, como o sistema de reposição de água subterrânea com tratamento de oxidação avançado e osmose reversa do Condado de Orange, na Califórnia (GROUNDWATER. . . , 20-?).

3.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

O tratamento de água visando o abastecimento humano tem por primeiro objetivo adequá-la aos padrões de potabilidade da Portaria do MS 5/2017 (BRASIL, 2017), de forma que a seleção de processos de tratamento faça a remoção e inativação de organismos patogênicos e substâncias químicas que representam riscos à saúde, além de garantir uma qualidade estética e/ou organoléptica com a remoção de partículas suspensas e coloidais, da matéria orgânica e outros fatores causadores de turbidez, cor, gosto e odor.

Dessa forma, os principais fatores que direcionam as escolhas dos processos de tratamento são as características da água bruta e a qualidade desejada para a água tratada. A escolha das operações unitárias deve ter como base a segurança do processo, de modo a garantir a adequação aos padrões estabelecidos, a facilidade de construção e existência de equipamentos adequados para a realidade local, assim como a facilidade de operação e manutenção para garantir que as operações escolhidas serão devidamente instaladas e mantidas pelos anos de atividade. Por último, deve

ser considerado o custo de operação dos processos de tratamento e a construção dos mesmo. Todas as escolhas supracitadas devem estar de acordo com a Lei Nº 14.026 (CIVIL et al., 2020).

De modo geral, é possível afirmar que as ETAs devem possuir uma combinação das seguintes etapas:

- Clarificação, sendo a etapa de remoção das impurezas, uma combinação de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação e filtração;
- Desinfecção, etapa de inativação de organismos patogênicos;
- Fluoretação, etapa de prevenção da cárie dentária;
- Estabilização química da água, essa etapa é destinada ao controle da sua corrosividade ou da capacidade de formar biofilmes, depósitos excessivos de substâncias insolúveis na água, pelo ajuste do pH, da alcalinidade e outros.

A escolha da combinação de processos de tratamento deve ser feita em função da classificação do manancial, das características físico-químicas e biológicas. Assim, a Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005) estabelece o tratamento requerido para cada classe do manancial. Nesse cenário, a Figura 1, ilustra o enquadramento de manancial em diferentes classes e as respectivas tecnologias indicadas para o tratamento de água visando o consumo humano.

O processo de tratamento convencional é o mais utilizado no Brasil, tanto com unidades de decantadores de fluxo horizontal ou alta taxa. Geralmente, utiliza-se sais de alumínio na etapa de coagulação e polímeros como auxiliar na floculação. Esse método se adéqua a água de turbidez média a elevada (< 1.000 UNT), sendo necessário o uso de unidades de tratamento preliminar, como pré-sedimentação, se os valores de turbidez forem superiores (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010; RICHTER, 2009).

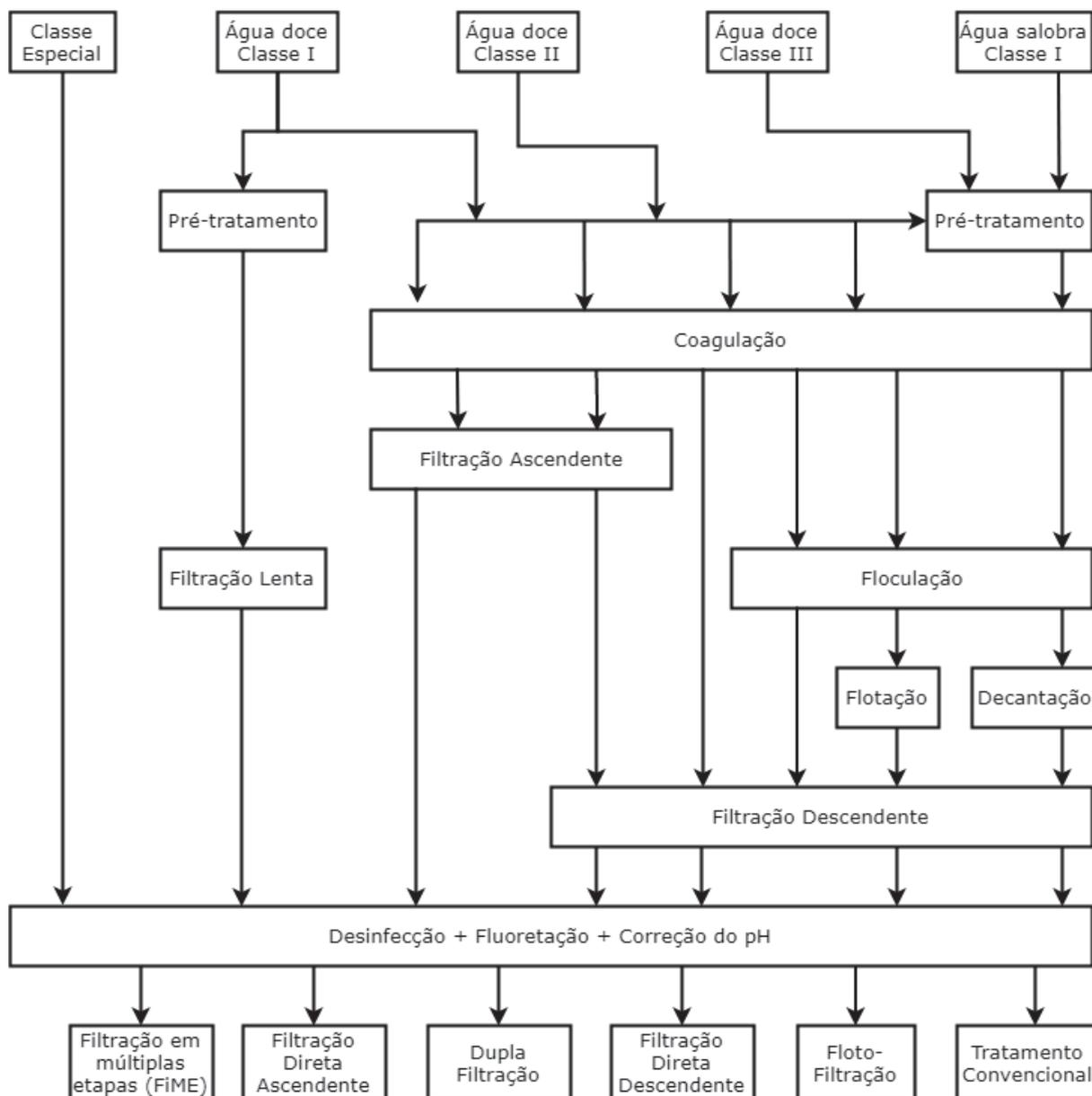


FIGURA 1 – Classes do manancial e as respectivas tecnologias indicadas para o tratamento de água visando a potabilidade.

Fonte: Adaptado de Di Bernardo e Dantas (2005)

As estações que utilizam o método de flotação por ar dissolvido (FAD) admitem turbidez da água bruta de até 600 UNT, sendo uma metodologia mais indicada para águas de baixa turbidez, e eficiente na remoção de algas. Já as estações que utilizam a filtração direta, são consideradas de baixo custo e suportam águas de turbidez até 60 UNT. Essas estações são formadas por combinações de operações unitárias que não possuem etapa de sedimentação, visto que a falta de partículas na água pode dificultar a sedimentação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010; RICHTER, 2009).

3.3 PRINCÍPIOS FÍSICO-QUÍMICOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA

A composição das águas brutas superficiais inclui uma grande quantidade de impurezas que possuem carga superficial negativa, o que impede à aproximação das partículas de mesma carga e, conseqüentemente, a formação de flocos (MIRANDA; MONTEGGIA, 2007). As metodologias de tratamento de água podem ser divididas em métodos de separação ou de degradação. As técnicas de separação transferem a fase dos poluentes (da água) para outra fase, mais frequentemente para a fase sólida. Por outro lado, processos de degradação (aplicados principalmente para remoção de poluentes orgânicos) degradam os poluentes, na maioria das vezes com o objetivo de atingir sua mineralização (NIDHEESH et al., 2020). Para a agregação e separação destas partículas, são comumente empregados processos de tratamento físico-químico, descritos a seguir.

3.3.1 Pré-tratamento

Em alguns sistemas de abastecimento, é necessário realizar um pré-tratamento antes da aplicação de coagulante, mediante uma filtração ou retirada do material grosseiro, pré-sedimentação, pré-oxidação e/ou pré-alkalinização. O objetivo básico da pré-oxidação inclui a remoção de gosto e odor, remoção de cor, remoção de ferro e manganês, oxidação de produtos químicos orgânicos, entre outros. É possível identificar dois métodos comumente utilizados em ETAs: i. oxidação em uma única etapa, geralmente utilizada para remoção de compostos causadores de sabor e odor; e ii. oxidação em múltiplas etapas, onde a primeira dose do oxidante atua sobre o composto alvo alterando sua constituição e facilitando a remoção em etapas subsequentes do tratamento — esse método é utilizado para oxidar compostos de longas cadeias, como substâncias húmicas (EDZWALD, 2010).

A utilização do oxidante nessa etapa preliminar depende da característica da água bruta e do modelo e área da ETA, sendo possível fazer a aplicação no ponto da captação, na tubulação da adutora, ou antes da adição do coagulante. Dentre os agentes oxidantes utilizados na pré-oxidação, estão o cloro, dióxido de cloro, permanganato e ozônio. O oxidante apropriado para alcançar um determinado objetivo de qualidade da água depende de uma série de fatores, incluindo a qualidade da água bruta, contaminantes e custos locais de produtos químicos e energia. Além disso, através das reações de oxidação, subprodutos podem ser formados a partir de muitos oxidantes comuns usados no tratamento de água, assim deve-se atentar aos limites impostos pela legislação em vigor e se será possível fazer a remoção dos mesmos em etapas subsequentes. A pré-alkalinização ocorre antes da aplicação do coagulante e geralmente após a pré-oxidação, mediante a adição de uma solução de cal ou soda, para o ajuste de pH (EDZWALD, 2010; GAUBERT et al., 2000; TEODOSIU et al., 2018;

JIAO et al., 2015; EPA, 2014; GILCA et al., 2020).

3.3.2 Coagulação

A coagulação possui várias vantagens, incluindo economia de custos, operação fácil e bom desempenho, visto que esse procedimento pode remover com eficiência a maioria das partículas coloidais suspensas e parte de vários contaminantes dissolvidos de corpos d'água. Para que a coagulação aconteça de forma eficiente e não comprometa as outras etapas do tratamento, é fundamental compreender a dependência desta operação unitária com as características da água e de suas impurezas, através de parâmetros como o pH, alcalinidade, turbidez, potencial zeta, tamanho e distribuição das partículas em suspensão e coloidal (LIU, Zhouzhou et al., 2019; RICHTER, 2009; SILLANPÄÄ et al., 2018; DAYARATHNE et al., 2020).

O material grosseiro e as partículas presentes nas águas são estruturas irregulares, de vários tamanhos e com diferentes propriedades físico-químicas. Elas podem ser classificadas de acordo com o seu tamanho como, material grosseiro, coloides e partículas suspensas. Coloide pode ser classificado, segundo Richter (2009), como uma dispersão de pequenas partículas de um material em outro, podendo ser a dispersão de um sólido em um líquido ou sólido em sólido. O coloide pode ser ainda em forma de emulsão, sendo uma interação de líquido com líquido ou aerossol, e de líquido ou sólido em um gás. Com relação à água, os coloides podem ser hidrófobos, que não misturam com a água, ou hidrófilos, que possuem afinidade pela água. A Figura 2, ilustra a diferença em relação ao tamanho entre os coloides e partículas suspensas.

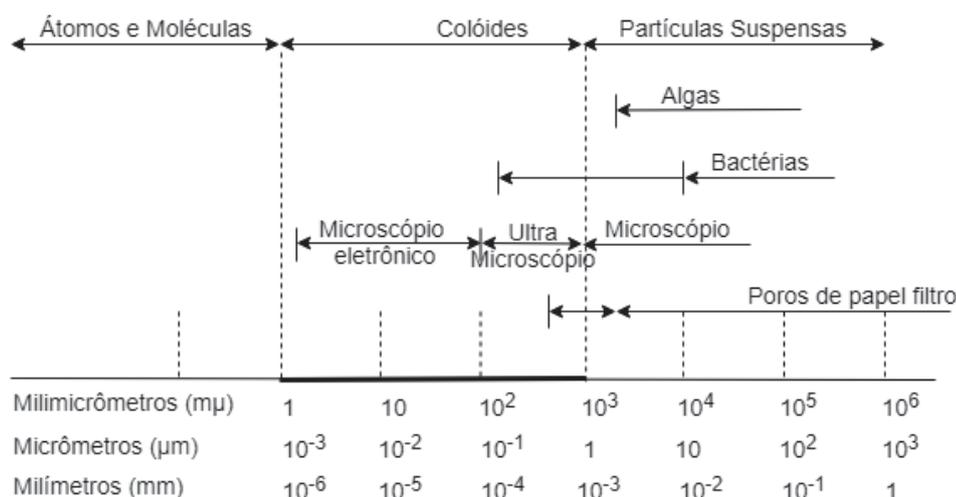


FIGURA 2 – Classificação das partículas na água de acordo com o tamanho.

Fonte: Adaptado de Vianna (1992)

Os coloides presentes na água apresentam carga elétrica negativa, o que gera uma força eletrostática de repulsão e evita a aproximação e agregação. Essa carga

das partículas é proveniente da dissociação de substâncias, das reações químicas na superfície e da adsorção de íons. Quando há a presença de íons de carga positiva na água (K^+ , Na^+ e Ca^{++}), pode ocorrer uma interação com as partículas de carga oposta, e a aproximação na superfície forma uma camada mista de íons negativos e positivos, chamada de camada compacta ou camada de Stern, resultante de forças de repulsão eletrostática e de atração de van der Waals (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; RICHTER, 2009; DAYARATHNE et al., 2020). Em função desta presença de cargas elétricas nos coloides, é utilizada a coagulação, que irá exercer um efeito de desestabilização das partículas quebrando a barreira elétrica que as envolve. Na Figura 3(a), é possível observar três camadas, a camada fixa, que é formada por íons de carga oposta (contraíons) que são adsorvidos na superfície da partícula; a camada difusa, que é composta por alguns íons de mesma carga que são repelidos; e a região neutra, que é a concentração de íons presentes na solução. Com essa formação não é possível a medição do potencial diretamente na superfície da partícula, sendo necessário realizar esta medição na superfície que separa a camada interna da camada difusa, que é chamada de potencial zeta ou eletrocinético. O potencial zeta é a diferença de potencial entre a superfície da camada fixa e o limite da camada difusa, representando a energia necessária para deslocar um íon entre essas duas camadas, como pode ser observado na Figura 3(b) (HUO et al., 2019; RICHTER, 2009; FANG, 2008).

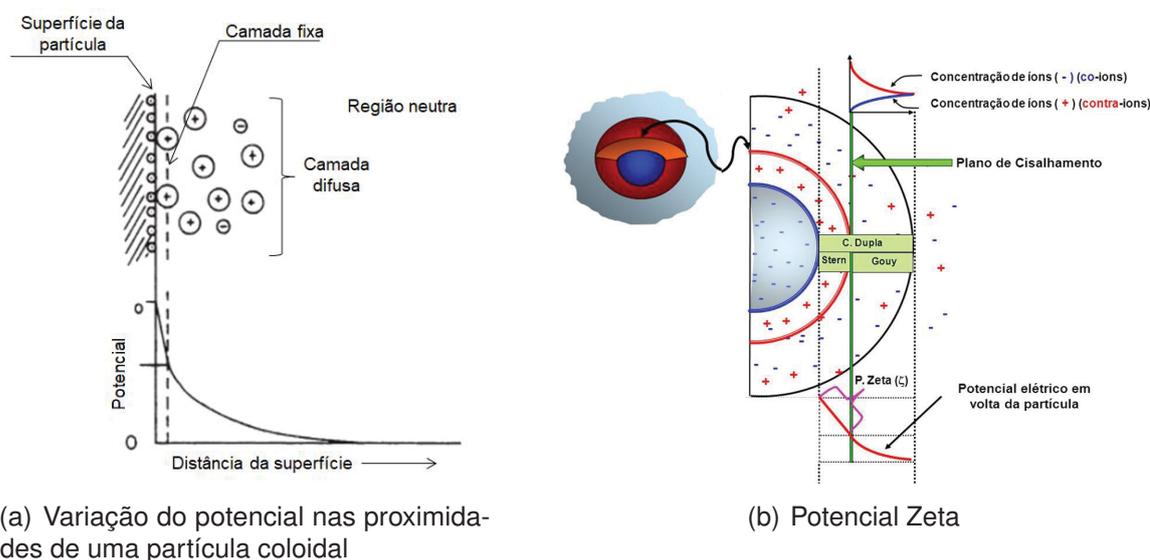


FIGURA 3 – Carga e variação do potencial zeta.
Fonte: Adaptado de Libânio (2010)

No processo de desestabilização das partículas, de acordo com Libânio (2010), há quatro mecanismos que podem ocorrer até simultaneamente:

- A) Compressão da dupla camada elétrica: nos anos 40, Derjaguin- Landau e Verwaey-Overbeek, desenvolveram a teoria DLVO, que combina os efeitos

da atração de van der Waals e a repulsão eletrostática para mostrar as interações que ocorrem na desestabilização de um colóide por um eletrólito indiferente, como o cloreto de sódio. Assim, por meio dessa desestabilização, os íons de mesma carga são repelidos e íons de carga contrária são atraídos pelos colóides. Assim, quanto maior a carga do íon positivo, menor será a quantidade necessária de eletrólito para a coagulação. A coagulação ocorre por compressão da dupla camada difusa, pois quando um colóide é adicionado no sistema, ocorre um aumento na densidade de cargas na camada difusa, e por consequência, isso diminui o raio de influência da dupla camada das partículas. A redução da espessura da camada faz com que as forças de van der Waals (atrativas) predominem (LINS; ADAMIAN, 2000).

- B) Adsorção-desestabilização: esse segundo mecanismo, que também pode ser chamado de neutralização de cargas, ocorre logo após a mistura de sais metálicos na água. A desestabilização das partículas ocorre por meio da adsorção de espécies hidrolisadas de carga positiva, podendo resultar inclusive na reversão da carga da partícula, e por consequência, a estabilização da suspensão das partículas. Nesse mecanismo, a concentração dos sais metálicos para realizar a neutralização da carga é diretamente proporcional à concentração de colóides e à sua área superficial, formando uma relação estequiométrica. Essa relação estequiométrica entre a dosagem otimizada de polímero e a concentração de sólidos foi estabelecida através da determinação da quantidade de carga oposta necessária para neutralizar a carga negativa das partículas existentes na amostra (FANG, 2008).
- C) Varredura: o mecanismo de varredura ocorre em função da concentração dos sais metálicos e do pH da água, ocorrendo a adsorção e suspensão das partículas coloidais por meio do precipitado de hidróxido de alumínio ou de ferro. Esse mecanismo atua através do “emaranhamento” das partículas pelo precipitado, onde as partículas desestabilizadas são aprisionadas por pontes de ligações, adsorção e colisão, formando os aglomerados. Segundo Fang (2008), esse mecanismo, apesar de ser o mais utilizado, produz grandes quantidades de lodo.
- D) Formação de pontes químicas: esse mecanismo é caracterizado pelo uso de auxiliares da floculação (polímeros) de grandes cadeias moleculares, os polieletrólitos, que possuem grupos funcionais ionizáveis capazes de serem adsorvidos, servindo como ponte entre a superfície dos colóides. Assim, para a criação das pontes químicas, a cadeia do polímero deve ser longa o suficiente para diminuir o efeito da repulsão quando ocorrer uma aproximação da dupla camada.

O Quadro 1 mostra um resumo dos mecanismos de desestabilização das partículas coloidais.

QUADRO 1 – Caracterização dos processos de desestabilização das partículas

Fenômeno	Compressão da Dupla Camada	Adsorção	Varredura	Formação de pontes
Interação química	Ausente	Predominante	Secundária	Predominante
Alta concentração de coagulante (ou polímero)	Sem efeito	Restabilização	Favorável	Restabilização
Relação entre concentração de partículas e concentração de coagulante	Nenhuma	± Proporcional	Nenhuma	± Proporcional
Fração da superfície da partícula coberta para adequada agregação	Desprezível	Em geral 50%	Total	Variável

Fonte: Adaptado de Libânio (2010)

Diversos fatores podem interferir no processo de coagulação, com destaque para o tipo do coagulante, o pH do meio, a alcalinidade da água bruta, a natureza e a distribuição dos tamanhos das partículas, e a uniformidade da aplicação do produto químico. Estes fatores são descritos a seguir.

Tipo de coagulante

Para a definição do tipo de coagulante, é necessário avaliar a sua capacidade de produzir precipitados e espécies hidrolisadas dissociadas e capazes de desestabilizar ou envolver os coloides. A escolha desse produto deve atender às condições apresentadas pela Figura 4, que exemplifica os fatores para determinação do coagulante.

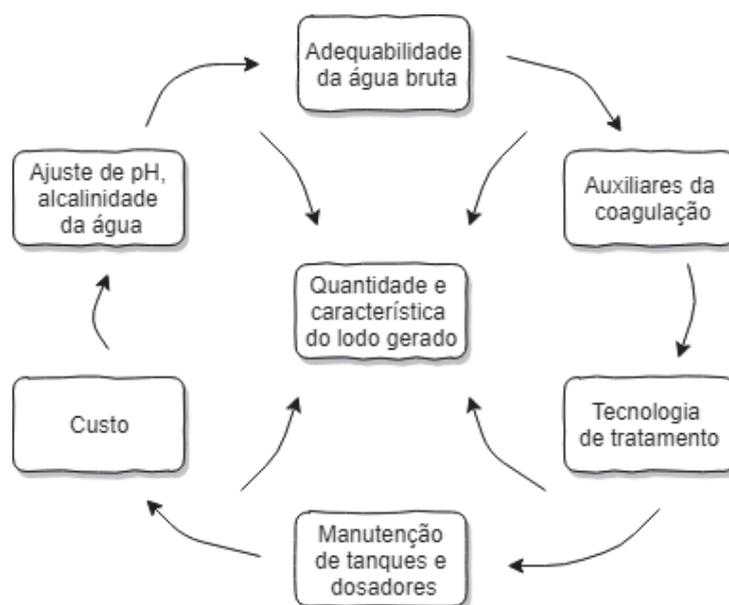


FIGURA 4 – Fatores para definição do coagulante.
Fonte: Adaptado de Vianna (1992)

Quando se faz a análise de custo dos coagulantes, deve-se considerar a influência do mesmo nas etapas de tratamento subsequentes, considerar a adequação do melhor coagulante para as características da água bruta e levar em consideração a sazonalidade, pois alguns auxiliares da coagulação podem ser necessários por algum período. Além disso, a quantidade e características do lodo gerado pelos processos de sedimentação (ou flotação) e filtração dependem tanto da característica do produto químico quanto da água bruta. A geração do lodo implica em desafios na gestão de ETAs, por problemas relacionados ao manuseio e tratamento, sendo importante a minimização ou remoção da quantidade de água presente por processos de adensamento e desidratação — para viabilizar o transporte e a destinação final (reúso ou disposição ambientalmente adequada) destes resíduos (VIANNA, 1992; KATRIVESIS et al., 2019; LIU, Zhouzhou et al., 2019; SILVA; CADORIN; RUBIO, 2010; LIU, Zhe et al., 2019).

Ainda, é importante considerar as instalações necessárias na ETA (tanques e dosadores), a sua disponibilidade, o transporte, e as técnicas necessárias para o seu manuseio.

pH e alcalinidade da água bruta

Quando da utilização de sais de ferro ou de alumínio na coagulação, o pH representa um importante papel em relação à quantidade de espécies hidrolisadas do coagulante. Com relação à alcalinidade da água, ocorre a influência no efeito tampão, diminuindo a queda do pH. Isso se relaciona diretamente com os mecanismos utilizados na coagulação, pois altera a variação do pH. A Figura 5, mostra os diferentes mecanismos atuantes em função de diferentes faixas de pH no emprego de sais de alumínio como coagulante (VIANNA, 1992; LIU, Zhouzhou et al., 2019; YU et al., 2015;

YUHENG et al., 2011).

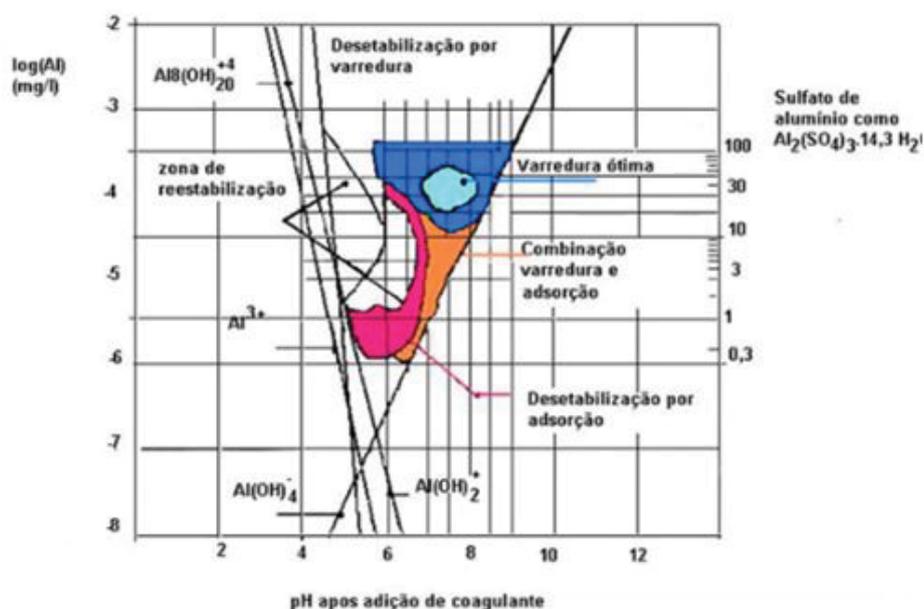


FIGURA 5 – Diagrama de espécies para sulfato de alumínio.
Fonte: Adaptado de Vianna (1992)

Natureza e a distribuição dos tamanhos das partículas

Como já mencionado, as impurezas presentes na água podem ser de tamanhos variados, sendo coloidal, dissolvido ou suspenso, o que provoca cor e turbidez. Quando o mecanismo da adsorção ocorre, o tamanho das partículas influencia a variação da concentração do coagulante aplicado, pois a tendência é aumentar a concentração conforme o número de partículas coloidais. Já no mecanismo da varredura, a dimensão das partículas influenciará a densidade e velocidade de sedimentação dos flocos, geralmente apresentando uma relação inversamente proporcional entre o tamanho da partícula e a densidade (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; FANG, 2008).

Uniformidade da aplicação do produto químico

Para evitar gastos desnecessários com a utilização de produtos químicos e visando a melhorar a eficiência de mistura do coagulante com a água, faz-se necessário ter uma maior uniformidade da agitação hidráulica ou mecânica, criando-se os gradientes de velocidade de mistura rápida (G_{mr}) e mistura lenta (G_{ml}) que definem a agitação nas etapas de coagulação e floculação (HE et al., 2019; LIBÂNIO, 2010; MAJED; KAPADIA, 2018).

De acordo com a NBR 12.216 (ABNT, 1992), para o sistema de mistura rápido é necessário para o gradiente de velocidade (G) entre 700 s^{-1} e 1.100 s^{-1} , mas se possível, para atingir as condições ideais de concentração do coagulante, tempo de

contato e gradiente de velocidade, são indicados ensaios de laboratório. Já para a mistura lenta o gradiente de velocidade máximo indicado pela norma é de 70 s^{-1} no primeiro compartimento, e mínimo de 10 s^{-1} no último compartimento da floculação.

3.3.3 Floculação

Diretamente ligada à coagulação, a floculação é uma etapa da clarificação onde ocorre a adição, ou não, de polímeros hidrossolúveis (denominados floculantes), com o objetivo de aumentar o tamanho dos agregados, através da mistura lenta e proporcionar maior chance de colisão entre os flocos. De acordo com o IBGE (2017), no Brasil 75,1% dos municípios onde se realiza o tratamento da água é empregado, contempla as etapas de floculação, decantação, filtração, desinfecção. No processo de floculação, diferentes mecanismos de interação estão envolvidos, decorrentes de interações entre cadeias poliméricas e partículas, conforme ilustrado na Figura 6. Os principais mecanismos reportados são os seguintes (BRATBY, 1980; METCALF; EDDY; TCHOBANOGLOUS, 1979; SINCERO; SINCERO, 2003)

- A) A formação de pontes, depois que as cadeias de polímeros formam adsorvidas pelas partículas, ocorre à formação de pontes entre as cadeias de polímeros propiciando a agregação dos flocos;
- B) A neutralização ou adsorção ocorre na utilização de polímeros com elevada densidade de carga catiônica em um meio composto por partículas aniônicas, favorecendo a adsorção das partículas devido à formação geométrica dos flocos e das cargas neutralizadas;
- C) Dual system (dual flocculation) é o efeito da utilização de dois polímeros de cargas elétricas diferentes, onde os primeiros flocos formados podem ser um polímero catiônico e a segunda etapa ocorre pela utilização de um polímero aniônico.

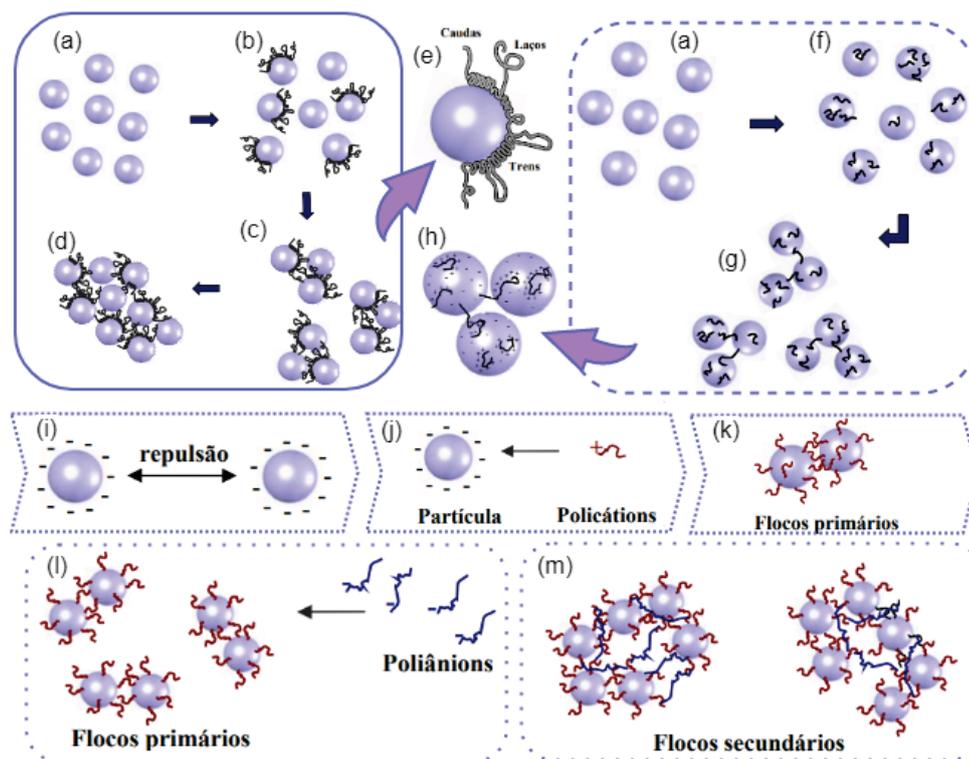


FIGURA 6 – Descrição dos mecanismos da flocculação. Descrição dos mecanismos de adsorção e flocculação por pontes, representados pelas letras a, b, c, d, e; Neutralização ou adsorção, representada pelas letras a, f, g, h; Dual system, representado pelas letras i, j, k, l, m; (a) tem-se a difusão das macromoléculas; (b) adsorção das cadeias de polímeros; (c) formação das pontes de ligação; (d) crescimento dos flocos; (e) detalhamento das conformações do polímero (cauda, laços e trens); (f) adsorção do polímero em forma plana; (g) formação dos flocos; (h) detalhamento da carga elétrica na formação dos flocos; (i) partículas em suspensão; (j) adsorção dos policátions; (k) formação dos flocos primários; (l) nova adição de poliânions; (m) formação dos flocos secundários.

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2010)

Durante o processo de flocculação, ocorre um conjunto de movimentos aleatórios que permite o transporte e choque entre as partículas. De acordo com Libânio (2010), há três fenômenos que proporcionam o transporte das partículas flocculação pericinetica; flocculação ortocinetica; e sedimentação diferencial. O primeiro contato entre as partículas é decorrente da flocculação pericinetica ou também chamada de movimento browniano e da ação da gravidade. Nesse primeiro contato ocorre a formação de pequenos flocos. A flocculação ortocinetica é o efeito da introdução de uma fonte de energia externa, causando a formação de flocos de maior peso. Nesse mecanismo é possível variar a velocidade, de forma que aumente a eficiência da flocculação. O terceiro fenômeno está relacionado com a diferença de velocidade de sedimentação dos flocos formados, em função de apresentarem volume e densidade diferentes. Assim, o movimento descendente (por meio do deslocamento e choque dos flocos), permite a

formação de flocos mais pesados.

Os polímeros que podem ser aplicados durante a floculação podem ser ionizáveis positivos (catiônicos) e negativos (aniônicos), ou nenhum deles (não iônicos). Com o uso dos polímeros catiônicos, a adsorção pode neutralizar a carga negativa das partículas propiciando a formação dos flocos. Já com o uso do polímero aniônico ou não iônico, há a formação de pontes químicas que entrega um maior grau de agregação dos coloides formando os flocos (YANG, Y. et al., 2019; HAMEED et al., 2016; JIANG, 2015).

Em estações convencionais a verificação da eficiência dessa etapa é realizada através do monitoramento da turbidez, onde de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos — USEPA (2011), é recomendado valores máximos de turbidez das unidades de decantação de 2 UNT, para água bruta com turbidez superior a 10 UNT.

3.3.4 Sedimentação

A sedimentação é o processo subsequente às etapas de agregação das partículas, constituindo uma etapa de separação sólido-líquido, onde a ação da gravidade movimenta as partículas de forma descendente, clarificando a água antes de ser encaminhada aos filtros. De acordo com a concentração de sólidos e a interação das partículas, segundo Richter (2009), é possível classificar a sedimentação como: discreta, floculante, interferida e compressão.

As partículas que não têm sua forma, peso ou tamanho alterado durante a sedimentação, são chamados de partículas discretas. Desta forma, a sedimentação ocorre por influência do peso aparente da partícula, e a remoção é realizada pela sedimentação simples no tratamento preliminar. Conforme a partícula ganha velocidade, a força de arraste se torna maior, atuando com sentido oposto a força peso. No momento em que a força de arraste se iguala a força peso, a velocidade de sedimentação se torna constante (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Durante a sedimentação, quando ocorre o choque entre as partículas provocando o crescimento dos flocos e o aumento da velocidade de sedimentação, tem-se o mecanismo por partículas floculentas. A eficiência desse processo depende da concentração, dimensão das partículas e do tempo de contato (VIANNA, 1992). Já a sedimentação interferida, ocorre quando as partículas ou flocos que estão muito próximos interagem, afetando a velocidade de sedimentação. Por consequência dessa interferência mútua entre as partículas, pode-se estabelecer que a velocidade aparente de sedimentação diminui com o aumento da concentração. Por sua vez, a compressão ocorre no lodo ou material depositado no fundo de um tanque ou reator, onde previamente já existiam outras partículas já sedimentadas, comprimindo parte da água presente na estrutura do floco formado, e

reduzindo o volume do material (RICHTER, 2009; AWWA, 2011; HENDRICKS, 2010). A Figura 7, mostra as velocidades de acomodação das três primeiras variações de sedimentação.

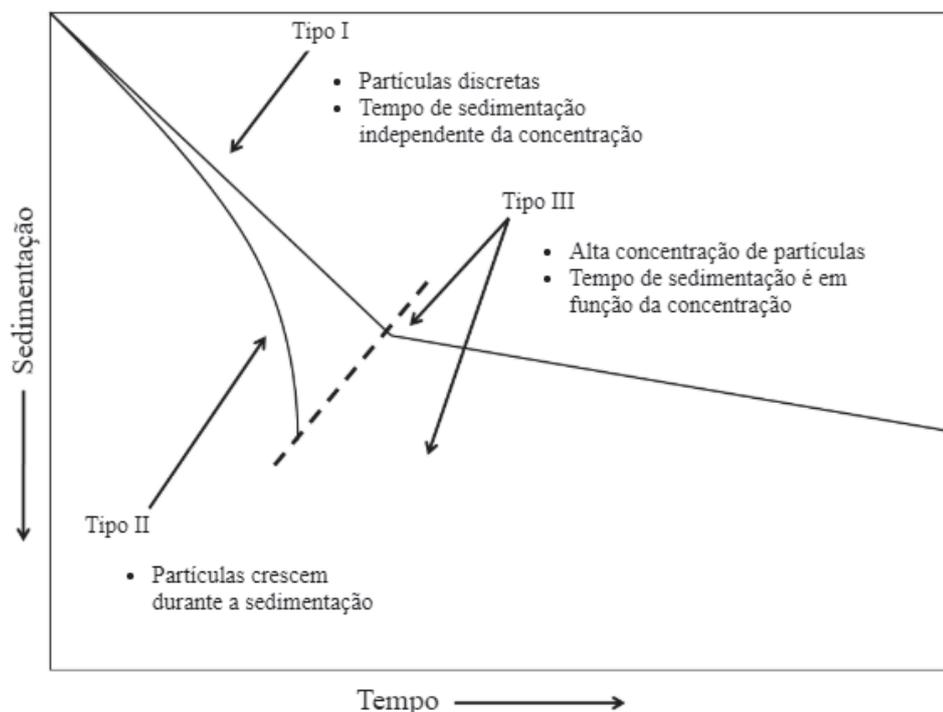


FIGURA 7 – Descrição das velocidades de acomodação e variações de sedimentação.
Fonte: Adaptado de Hendricks (2010)

No Brasil as diretrizes para construção dos tanques, o número de decantadores, a taxa de aplicação, a vazão máxima, velocidade da água, entre outros parâmetros, são estabelecidas pela NBR 12.216 (ABNT, 1992), sendo que os mesmos podem ser convencionais, ou de baixa taxa, e de elementos tubulares, ou de alta taxa.

3.3.5 Filtração

A filtração é a última operação unitária de separação sólido-líquido das ETAs que operam por ciclo completo (BRASIL, 2017). Assim, a filtração tem como principal função a remoção das partículas que promovem cor e turbidez presentes na água e poderiam reduzir a eficiência da desinfecção. Segundo a NBR 12.216 (ABNT, 1992), os filtros podem ser filtros lentos — utilizados para tratar águas subterrâneas ou superficiais, provenientes de bacias não-protetidas; e filtros rápidos — utilizados em caso de a água clarificada, ou quando comprovado que as partículas capazes de provocar turbidez indesejada possam ser removidas pelo filtro, sem necessidade de coagulação. A norma ainda determina diversas diretrizes que devem ser seguidas na realização e execução do projeto, como o fluxo ascendente ou descende, espessura e composição das camadas filtrantes, taxa de filtração, entre outros.

No Brasil é possível encontrar dois filtros mais utilizados, o de camada simples e o de camada dupla. O primeiro é composto por apenas areia e pode ser chamado também de filtro de areia. Já o de camada dupla é composto por areia e antracito. Em alguns casos são utilizados o carvão ativado granular, visando à adsorção de agrotóxicos ou de compostos capazes de gerar gosto e odor à água. Além da camada do meio filtrante, há a camada suporte, que pode ser formada por cascalho, pedregulho ou seixos (LIBÂNIO, 2010).

A temperatura da água, as características do meio filtrante como o diâmetro, forma dos grãos, espessura, porosidade e a taxa de filtração, são alguns dos fatores que influenciam no processo. É possível dividir os mecanismos que atuam na filtração, em 6 grupos: interceptação, coagem, difusão, sedimentação, impacto inercial e forças hidrodinâmicas (RICHTER, 2009; HÖFGEN et al., 2019). Tais mecanismos são conceituados a seguir:

- Coagem: é um dos principais atuantes na filtração direta, em virtude dos flocos (formados nas etapas anteriores de coagulação e floculação) ficarem retidos no filtro, diminuindo a quantidade de vazios e, conseqüentemente, retendo partículas menores.
- Interceptação: é o transporte por meio do deslocamento da partícula ao longo de uma linha de corrente tangencial à superfície do meio filtrante.
- Difusão: é associado às partículas de dimensão menor que 1 μ m e que sofrem influência do movimento Browniano.
- Forças hidrodinâmicas: faz relação ao transporte de partículas devido à ação do gradiente de velocidade e diferença de pressão que direciona as partículas para áreas de menores velocidades favorecendo a deposição.
- Impacto inercial: é o mecanismo de transporta pelo qual uma partícula de dimensão maior se choca com o meio filtrante e permanece retida

3.3.6 Desinfecção e Oxidação

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005) e Novotná et al. (2020), a desinfecção tem a função de inativação de microrganismos patogênicos presentes na água, através de um processo com uso de agente químico ou não químico. A desinfecção pode ocorrer por meio dos mecanismos de: a) destruição da estrutura celular; b) interferência no metabolismo com inativação de enzimas; c) interferência na biossíntese e no crescimento celular.

A desinfecção é um processo seletivo, não destrói todas as formas vivas e nem elimina todos os organismos patogênicos. Dentre os agentes químicos utilizados

encontram-se oxidantes como cloro, bromo, iodo, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, além do uso do calor e da radiação ultravioleta (UV) como agentes físicos. No processo de oxidação, ocorre a troca de elétrons e a mudança da valência entre as espécies químicas; e a oxirredução é um processo onde participam duas espécies químicas, uma se reduz e a outra se oxida. O poder de oxidação ou redução pode ser medido pelo potencial padrão de redução da substância (E^o), conforme apresentado no Quadro 2. Os oxidantes são utilizados para a oxidação de espécies inorgânicas reduzidas (ferro ferroso, manganês e sulfeto), compostos orgânicos sintéticos (tricloroetano e atrazina), compostos farmacêuticos ativos e de cuidados pessoais ou desreguladores endócrinos e toxinas de algas. Os oxidantes são frequentemente adicionados no início da estação de tratamento, mas também pode ser utilizado após a clarificação e antes do filtro ou como pós-tratamento (AWWA, 2011; HENDRICKS, 2010; GILCA et al., 2020).

QUADRO 2 – Valores do potencial padrão de redução dos agentes oxidantes

Oxidante	E^o (V)
Radical hidroxila	2,80
Ozônio (meio ácido)	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Dióxido de cloro	1,71
Permanganato	1,68
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Oxigênio (meio ácido)	1,23
Hipoclorito	0,90

Fonte: Adaptado de Di Bernardo e Dantas (2005)

O processo de desinfecção não necessariamente ocorre na entrada e saída do tratamento de água. Pode-se considerar que outras etapas do processo de tratamento promovam a remoção de microrganismos, como a filtração, assim como garantir que a água está adequada para a desinfecção com os agentes químicos. No processo de decisão de qual método utilizar, deve-se considerar o tempo de destruição dos organismos, a disponibilidade a um custo razoável, a segurança do transporte e aplicação, a toxicidade, aspectos relacionados a sabor e odor, e por fim, a manutenção de uma concentração residual de desinfetante objetivando evitar eventuais contaminações na rede de distribuição. A desinfecção deve atuar de modo a prevenir a propagação de microrganismos patogênicos, atendendo ao mínimo $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro livre na rede e o máximo de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$, de acordo com a Portaria MS 5/2017 (BRASIL, 2017; USEPA, 2011; NOVOTNÁ et al., 2020).

A escolha de um desinfetante/oxidante será função das características da água bruta, principalmente a concentração de carbono orgânico dissolvido, devido à possibilidade de crescimento de organismos no reservatório ou na rede de distribuição.

Esse risco se dá quando utilizado um pré-oxidante como o ozônio ou dióxido de cloro, por que uma parte do carbono orgânico dissolvido pode ser assimilável, o que favorece o crescimento de organismos (LIBÂNIO, 2010; MIKLOS et al., 2018; ASAITHAMBI et al., 2017; NAKADA; DOS SANTOS; GUIMARÃES, 2020).

A pré-cloração é usada em algumas ETAs, com o objetivo de minimizar o crescimento de bactérias e algas. Entretanto, é necessário observar a presença de alguns compostos na água bruta, como as substâncias húmicas, que podem favorecer a formação de compostos halogenados, tóxicos ao ser humano (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2009). No caso de desinfecção final, o método escolhido deve garantir que a água tratada seja isenta de organismos patogênicos. Desta forma, deve-se considerar o logaritmo (log) de inativação na avaliação do desempenho do método de desinfecção, podendo ser representado pela equação 3.1.

$$\text{LogInativacao} = \text{Log}_{10} \left(\frac{\text{Infecciosidade}}{\text{InfectividadeTratada}} \right) \quad (3.1)$$

Dessa forma 1 Log representa uma remoção de 90%, 2 Log como 99%, 3 Log como 99,9% e assim sucessivamente. A USEPA (2011), exige 3 log de inativação de cistos de Giárdia, 4 log de inativação de vírus e 2 log de inativação de Criptosporidium, no tratamento de água para consumidores com população superior a 10.000 habitantes.

Na etapa de inativação dos microrganismos, os principais fatores que devem ser considerados são o tempo de contato, concentração de organismos, concentração do desinfetante, temperatura, a espécie de organismo presente e o desinfetante com melhor atuação contra esse microrganismo. A taxa de inativação do microrganismo é uma equação de primeira ordem chamada de Lei de Chick, dado por:

$$\frac{dN}{dt} = -KN \quad (3.2)$$

A equação 3.2 ao ser integrada resulta em:

$$\text{Ln} \left(\frac{N}{N_0} \right) = -Kt \quad (3.3)$$

E na forma exponencial é:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-Kt} \quad (3.4)$$

Onde:

N = concentração de organismos depois do tempo 0 (org/ml);

No = concentração de organismos no t=0 (org/ml);

K = constante (L/min);

t = tempo do começo da avaliação.

No entanto, devido à agregação de microrganismos, proteção por matéria estranha ou alteração da concentração do produto utilizado, foi necessário o refinamento da Lei de Chick, gerando a equação Chick-Watson, apresentada a seguir:

$$\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = r C^n t \quad (3.5)$$

Reorganizando a equação 3.5, leva a:

$$\left(\frac{1}{r} \right) \left(\ln \frac{N}{N_0} \right) = C^n t \quad (3.6)$$

Considerando que o fator de sobrevivência dos organismos da equação $N/N_0=0,01$ (2-log que resulta em 99%), pode se assumir que $(1/r)(\ln N/N_0)$ é constante (K), então:

$$K = C^n t \quad (3.7)$$

Se $n=1$, então

$$K = Ct \quad (3.8)$$

Onde:

C = concentração do desinfetante $((\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{1/n})$;

r = coeficiente específico de letalidade (L/mg.min);

n = coeficiente de diluição (L/mg.min).

O cloro atualmente é o desinfetante mais utilizado nas estações de tratamento de água para a inativação de patógenos e historicamente é aquele de maior contribuição para a proteção da saúde pública dos consumidores (USEPA, 2011). A cloração é um processo relativamente simples e eficaz, podendo ser aplicado em diversos sistemas, possuindo flexibilidade com relação a concentração aplicada e armazenamento. Além disso, o cloro possui grande afinidade com diversas substâncias, o que facilita uma reação com quase todos os elementos e com uma gama de compostos orgânicos e inorgânicos. O cloro pode ser usado na forma gasosa ou também em forma de sais como o hipoclorito de sódio e do hipoclorito de cálcio. O Quadro 3, resume algumas vantagens e limitações dos processos com desinfecção primária e residual no sistema.

QUADRO 3 – Vantagens e desvantagens de processos de desinfecção primária e residual no sistema

Processo	Vantagens	Desvantagens
Cloração	Capacidade de desinfecção. Metodologia de aplicação bem estabelecida	Subprodutos da cloração, presença de sabor e odor podem afetar a aceitabilidade. Ineficaz contra <i>Cryptosporidium</i>
Ozônio	Forte oxidante forte e altamente eficaz desinfetante. Destruição de micropoluentes orgânicos (pesticidas, sabor e compostos odoríferos)	Possível geração de subprodutos de bromato. Residual insuficiente de longa duração para distribuição
Dióxido de cloro	Pode ser mais eficaz que o cloro em pH mais alto e menos problemas de presença de sabor e odor e geração de subprodutos	É um oxidante mais fraco que o ozônio e cloro. Limitação na concentração aplicada devido a produção de clorato e clorito
UV	Geralmente altamente eficaz para protozoários, bactérias e a maioria dos vírus e particularmente para <i>Cryptosporidium</i> . Nenhuma implicação significativa de subproduto	Menos eficaz para vírus do que o cloro. Nenhum resíduo para distribuição

Fonte: Adaptado de USEPA (2011)

O processo de desinfecção, independente do local de aplicação no processo de tratamento, pode gerar a formação de subprodutos de origem orgânica ou inorgânica, visto que, a concentração de subprodutos é função da natureza e concentração de material orgânico oxidável na água, do pH e temperatura da água, do tempo de contato com o material orgânico e também de qual método é utilizado (NAKADA; DOS SANTOS; GUIMARÃES, 2020; NOVOTNÁ et al., 2020; LIBÂNIO, 2010; GILCA et al., 2020). Dessa forma, quando da utilização de cloro por exemplo, é necessário monitorar a concentração de cloro livre que possa gerar subprodutos organoclorados. O Quadro 4, apresenta um resumo de alguns subprodutos e métodos de desinfecção.

QUADRO 4 – Subprodutos de alguns métodos de desinfecção

Método	Subprodutos
Cloração	Os trihalometanos, ácidos trihaloacéticos são formados pela reação com matéria orgânica natural na água. O Clorato e Bromato podem ser formados na fabricação local do cloro através da reação do hipoclorito
Ozônio	Formação de bromato em águas com alta concentração de brometo
Dióxido de cloro	Formação de produtos inorgânicos (clorato e clorito) de acordo com a concentração utilizada
UV	Não há problemas significativos de subprodutos

Fonte: Adaptado de USEPA (2011)

Além do monitoramento de alguns subprodutos formados a partir da oxidação e desinfecção, alguns países já contam com restrições acerca da concentração de alguns subprodutos que podem causar danos à saúde, entre eles os trihalometanos (QADAFI; NOTODARMOJO; ZEVI, 2020). O Brasil, desde a Portaria 518/2004 (BRASIL, 2004),

impõe limites para esse subproduto, entretanto, os valores da legislação brasileira são mais permissíveis do que em outros países, conforme mostrado na Tabela 1.

TABELA 1 – Concentração máxima permissível de trihalometanos em águas de abastecimento de alguns países

País	Concentração máxima de trihalometanos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Alemanha	25
Brasil	100
França	10
Holanda	75

Fonte: Adaptado de Brasil (2006)

Na Holanda além do monitoramento dos subprodutos, a utilização de Cloro para desinfecção deixou de ser utilizada em 2005 (SMEETS; MEDEMA; VAN DIJK, 2009). De forma similar, outros países possuem uma restrição mais acentuada com relação à concentração de limite de cloro (WHO et al., 2001). De forma a atingir a segurança biológica da água tratada, ocorreu um monitoramento do sistema de água potável, visando verificar a eficácia do tratamento escolhido e a segurança da distribuição. Assim, o sistema sofreu modificações, onde os processos escolhidos visaram atender uma produção de água bioestável, com foco em prevenir o crescimento na rede de distribuição por inanição, em vez de uma abordagem que visava suprimir o recrescimento com um resíduo desinfetante. Com isso tem-se um sistema de distribuição de alta qualidade com pressão suficiente para evitar a entrada durante a operação normal (COMMISSION, 2018; QADAFI; NOTODARMOJO; ZEVI, 2020).

3.4 OZÔNIO

Os primeiros registros do uso do Ozônio (O_3) para desinfecção em larga escala são de 1906 na França, e na Alemanha, por volta de 1900, para o tratamento de água subterrânea. Nos Estados Unidos, as primeiras instalações com capacidades significativas foram implementadas em meados da década de 1980. Em outros países, como Japão, Canadá, Reino Unido, Holanda, Bélgica e Suíça, a aplicação de ozônio para tratamento de água potável começou entre os anos 1940 e 1960. No Brasil, a ozonização é utilizada em outras aplicações, como em processos industriais e hospitalares, visando à desinfecção da água. O ozônio pode ser utilizado em ETAs com diversos objetivos, entre eles a desinfecção e a remoção de cor, sabor, odor, compostos orgânicos e inorgânicos (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; RAKNESS, 2011; VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012; SETAREH et al., 2020).

Segundo Miller (1978), a utilização do ozônio em estações de tratamento, principalmente na Europa e América do Norte, é um reflexo da filosofia por trás do tratamento de água. Segundo o pensamento europeu, há o desejo de se produzir água

potável isenta de cloro ou de outras substâncias indesejáveis que possam causar gosto e que seja quimicamente e bacteriologicamente segura. Já o ponto de vista norte-americano está fundamentado na segurança bacteriológica e não necessariamente na segurança química. Em vista disso, em 1978 havia pelo menos 1.039 estações, que utilizavam o ozônio em alguma etapa do tratamento, em 29 países — sendo os países com o maior número de aplicações a França, com 593 estações; a Suíça, com 150 unidades; e Alemanha, com 136 estações. Quando a preocupação com a qualidade da água deixa de ser, em sua maioria, com a segurança bacteriológica, mas também passa a incorporar a segurança química e os efeitos a longo prazo da exposição aos reagentes químicos na população, os métodos e tecnologias utilizadas nas estações passam por mudanças.

O ozônio é um dos desinfetantes químicos mais versáteis no tratamento de água potável. Ele é capaz de inativar vírus, bactérias e seus esporos, bem como protozoários (VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012; NAKADA; DOS SANTOS; GUIMARÃES, 2020). A taxa de inativação de microrganismos pelo ozônio depende do tipo de organismo e varia em função de quatro fatores: a constante de desinfecção (K), a exposição ao ozônio sem inativação (CT_{lag}), a exposição do ozônio para inativação (CT) e temperatura. A constante de inativação é similar para vários microrganismos, visto que o ozônio os desativa atacando principalmente os ácidos nucleicos (DNA e RNA), danificando a membrana de proteção e conseqüentemente destruindo a célula (RAKNESS, 2011; VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012).

Entretanto, além de atuar como desinfetante, diversas aplicações de ozônio são reportadas com diferentes objetivos no tratamento de águas para abastecimento, tais como a oxidação de diferentes compostos — conforme apresentado no Quadro 5.

QUADRO 5 – Dados de algumas estações que utilizam ozônio no tratamento de água para potabilização

Local	Capacidade de tratamento (m ³ /dia)	Principal objetivo	Reator de contato	Dose média (mg.L ⁻¹)
Reino Unido	105.000	Remoção de cor	Difusor	2,37
Holanda	49.500	Remoção de cor	Turbina	2,59 (0,23–5)
Áustria	21.000	Remoção de bactérias	Injetor	0,48 (0,06–1,2)
Suíça	65.600	Remoção de bactérias	Turbina	0,3–1,5
Alemanha	648.000	Remoção de matéria orgânica	Injetor	0,15–5,7
França	29.100	Remoção de bactérias	Placas porosas	0,15–10
Canadá	400.000	Remoção de matéria orgânica	—	—
Estados Unidos	2.914.767	Remoção de bactérias	—	Capacidade de produzir até 19.459 kg de O ₃ /dia
Japão	165.600	Remoção de matéria orgânica	Tubos difusores	2,00

Fonte: Adaptado de Deesawasmongkol (2014), World (2017), Winnipeg (2019) e Miller (1978)

O ozônio pode ser aplicado em diferentes pontos dentro de uma estação de tratamento para atender a uma variedade de objetivos. Os locais de aplicação mais utilizados são: (i) Pré-ozonização: ozonização da água bruta antes da coagulação (Figura 8 e 9); (ii) Ozonização intermediária: ozonização da água decantada antes da filtração (Figura 10); (iii) Pós-ozonização: desinfecção final. Além da aplicação isolada nesses pontos, é comum a combinação dos pontos de aplicação, formando diversos fluxogramas para atender a demanda de tratamento da estação (RAKNESS, 2005). Em água brutas com alta qualidade costuma-se utilizar sistemas com a pré-ozonização, como em Loftsome Bridge WTP – Yorkshire, Sebago Lake Water Treatment e Wujiang District, China (OZONIA, 2000; DISTRICT, 2021; LI et al., 2017). Quando a amostra de água bruta possui característica como turbidez, presença de matéria orgânica, pode ser utilizado no tratamento a ozonização seguida de filtro biológico de carvão ativado, como por exemplo, as estações em Seoul (RAKNESS, 2005; SEOUL, 2015). Além desses exemplos, há também a aplicação de pré-ozonização em estações de tratamento de esgoto, como o proposto pela Ozonetech, Toshiba (TOSHIBA, 2020); após o tratamento secundário como indica Chemtronicsindia (CHEMTRONICS, 20-?); e apenas para desinfecção como é utilizado em Indianapolis, EUA (US EPA, 1999). Atualmente também é possível encontrar diversas empresas que produzem módulos para o tratamento de água, esgoto e água cinza, com a utilização de ozônio, como Waterone — módulo de tratamento para água (pré-sedimentação, ozônio, tratamento físico-químico,

filtro, cloração), Toshiba — módulo de tratamento para água (pré-sedimentação, ozônio, tratamento físico-químico, filtro), amazonics — módulo de tratamento para água cinza (filtro de areia, ozônio e filtro de 10 microns) e Oxelia — módulo de tratamento para esgoto (ozônio seguido de filtro biológico ativado) (WATERONE, 2020; TOSHIBA, 2020; AMAZONICS, 2017; WATERONLINE, 20-?).

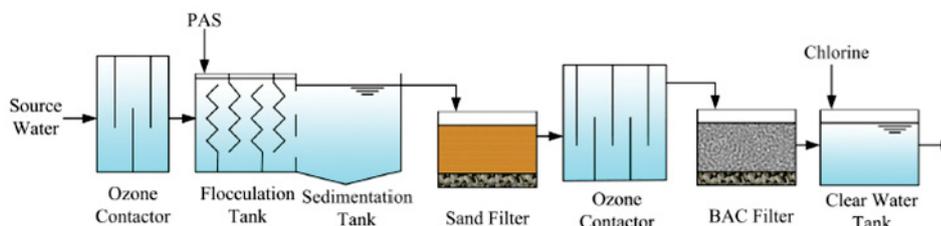


FIGURA 8 – Ilustração do fluxograma da estação de tratamento de água em Wujiang, China

Fonte: Li et al. (2017)

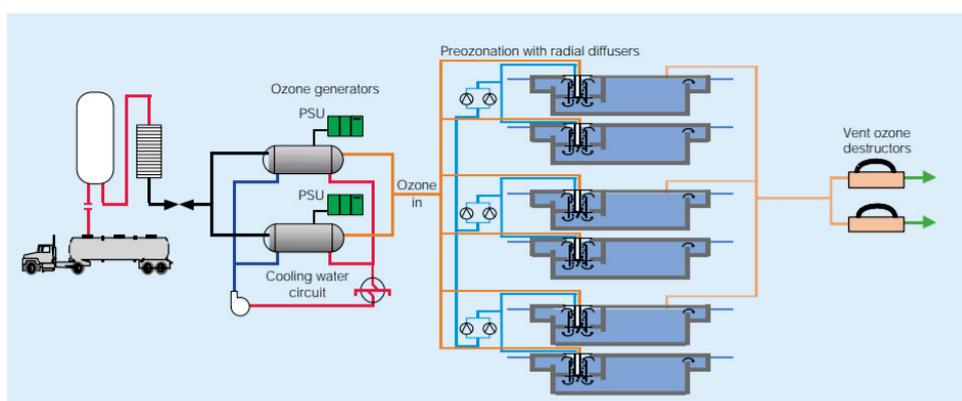


FIGURA 9 – Ilustração do fluxograma da estação de tratamento de água Loftsome Bridge, Yorkshire

Fonte: Ozonia (2000)

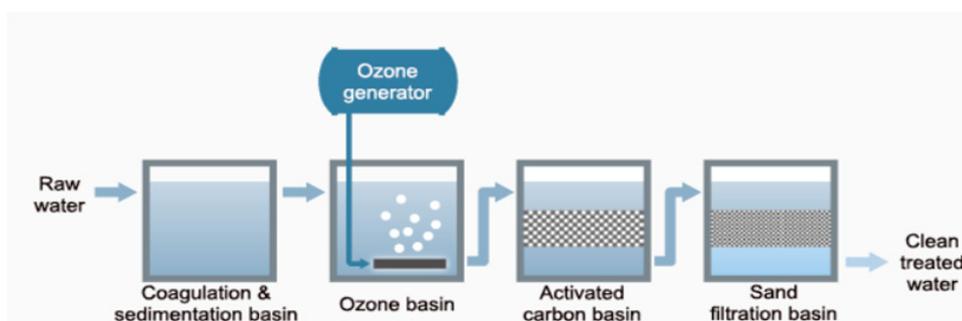


FIGURA 10 – Ilustração do fluxograma do módulo de tratamento de água Ozone Generator TGOGS

Fonte: Toshiba (2020)

3.4.1 Oxidação com ozônio

A oxidação com ozônio é usada para uma variedade de fins de tratamento de água, exemplificado no Quadro 6. O sistema de ozonização é normalmente implementado anteriormente ao processo de coagulação (pré-ozonização), após a sedimentação e/ou antes da filtração (ozonização intermediária), ou até mesmo em todos estes locais. De acordo com Rakness (2011) e Hoigné e Bader (1994), o uso do ozônio para oxidação pode ser aplicado no tratamento de água para um ou mais dos seguintes objetivos:

- A) Oxidação de compostos inorgânicos indesejáveis, como ferro, manganês, nitrito, cianeto e sulfeto de hidrogênio;
- B) Oxidação de compostos orgânicos indesejáveis que causam cor;
- C) Oxidação avançada de moléculas orgânicas complexas que produzem sabores e odores indesejáveis (subprodutos MIB (2-metilisoborneol- $C_{11}H_{20}O$) e Geosmina (trans-1,10-dimetil-trans-9 decalol- $C_{12}H_{22}O$) de crescimento de algas em lagos e reservatórios) ou compostos orgânicos sintéticos, como solventes e pesticidas;
- D) Melhor remoção de partículas da filtração, evidenciado pela menor turbidez e menor contagem de partículas da água filtrada;
- E) Concentração aplicada reduzida de coagulante (por exemplo, sais de alumínio ou ferro), quando aplicado o ozônio na pré-oxidação.

QUADRO 6 – Informações de alguns trabalhos que utilizaram o ozônio, o ponto de aplicação, os resultados e efeitos obtidos

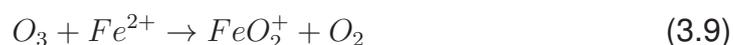
Tratamento	Amostra	Resultados/efeitos
Pré-oxidação	Água Subterrânea	Remoção de metais (Fe, Mn, Pb, Cu, As, Cd, Zn)
Pré-oxidação	Água subterrânea e superficial	Redução de pesticidas, controle de DBP, formação de aldeídos
Pré-oxidação	Água subterrânea e superficial	Redução de diclofenaco, naproxen e gemfibrozil
Pré-oxidação	Água superficial	Potencial de formação de trihalometano aumenta ou diminui
Pré-oxidação	Água superficial	Formação de aldeídos e ácidos carboxílicos
Pré-oxidação	Água superficial	Diminuição do potencial de formação de trihalometanos
Pré-oxidação	Água superficial	Melhoria na atuação do carvão ativado granular, remoção de cor, baixa remoção de COD
Pré-oxidação	Água superficial	Remoção de COT e COD, melhoramento da floculação
Pré-oxidação	Água superficial	Formação de aldeídos formação de caborno orgânico dissolvido biodegradável
Pré-oxidação	Água superficial	Redução no trihalometanos e subprodutos do bromo
Pré-oxidação	Água superficial	Remoção de triclosan
Pré-oxidação	Água superficial	Inativação de giárdia
Oxidação intermediária	Água superficial	Redução da cor, turbidez, de potenciais formadores de THM, aumento da biodegradabilidade, oxidação de pesticidas
Oxidação intermediária	Água superficial	Potencial de formação de trihalometanos aumenta ou diminui
Oxidação intermediária	Água superficial	Formação de caborno orgânico dissolvido biodegradável
Desinfecção	Água superficial	Inativação de cryptosporidium
Desinfecção	Água superficial	Inativação de bactéria resistente ao cloro

Fonte: Adaptado de Yao et al. (2018), Orhon et al. (2017), Nakada, Franco et al. (2019), Ding et al. (2019) e Camel e Bermond (1998)

Devido à sua configuração eletrônica, o ozônio tem diferentes reações na água. Essas reações podem ser divididas em três categorias: a. Reações de oxidação-redução; b. Reações de cicloadição dipolares; c. Reações de substituição eletrofílica (BELTRAN, 2003).

- A) Reações de oxidação-redução; são caracterizadas pela transferência de elétrons de uma espécie (reduzidor) para outra (oxidante). No entanto, na maioria dessas reações, não há transferência explícita de elétrons, mas sim uma transferência de oxigênio do ozônio molecular ao outro composto, por exemplo, na reação com Fe^{2+} , equação 3.9. Em todas essas reações, algum átomo das espécies inorgânicas passa a um estado de maior valência, ou seja, perde elétrons, de modo que essas reações podem ser classificadas teoricamente

como reações de oxidação-redução, pois existe transferência de elétrons.



- B) Reações cicloadição: são aquelas reações resultantes da combinação de duas moléculas para produzir uma terceira. Uma das moléculas geralmente tem átomos compartilhando mais de dois elétrons e a outra molécula tem um caráter eletrofílico, como na equação 3.10.



- C) Reações de substituição eletrofílica: nestas reações, um agente eletrofílico (como o ozônio) ataca uma posição nucleofílica da molécula orgânica (um composto aromático), resultando na substituição de uma parte da molécula.

O ozônio pode atuar no tratamento de águas e efluentes de forma direta ou indireta (Figura 11). Essas duas formas de atuação acarretam modelos de oxidação diferentes e são controladas por diferentes cinéticas de reação. A reação direta é resultado da ação do ozônio como molécula (O_3) com os compostos orgânicos (M), gerando a matéria oxidada (M_{oxid}) e liberando íon OH^- . Essa forma de atuação é mais seletiva e as reações acontecem de forma lenta. A reação indireta do ozônio é resultado da ação de espécies de radicais livres resultantes da decomposição do ozônio na água; e o radical hidroxila (OH^\bullet) é a principal espécie responsável nas reações indiretas. Em soluções ácidas, soluções com removedores de OH (como bicarbonato) e águas com baixo teor de matéria orgânica dissolvida, aumentam a estabilidade do ozônio (BELTRAN, 2003).

Desta forma, a mudança de pH afeta diretamente o processo de oxidação com ozônio, sendo que para a maioria das substâncias húmicas, o pH crítico é 7,5, onde ocorre a decomposição do ozônio e intensificação da formação dos radicais hidroxila, e conseqüentemente, aumentando o potencial de oxidação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). As reações do ozônio com os íons hidroxila e hidróperóxido podem ser consideradas as principais reações de iniciação do mecanismo de decomposição do ozônio na água, indicada pela equação 3.11, onde a molécula de O_3 reage com o íon de hidroxila formando um ânion $O_2^{\bullet-}$ e o radical OH_2^\bullet (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2009; VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012).

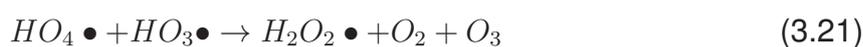


A segunda etapa é a reação em cadeia, na qual o ânion O_3^- é formado pela reação do $O_2^{\bullet-}$ e a molécula de O_3 . Concomitantemente, há várias reações químicas

que proporcionam a produção de radicais $\bullet\text{HO}_2$ e/ou O_2^- o que acarreta novas reações, e por isso, o nome dessa etapa é reação em cadeia, representadas pelas equações 3.12 a 3.19. Outras substâncias de diferentes naturezas também podem contribuir para a aparência ou inibição de radicais livres. Essas substâncias são chamadas de iniciadores e inibidores. Os iniciadores são aqueles, como o íon hidroperóxido, que reagem diretamente com o ozônio para produzir o radical (Equação 3.11). Os inibidores são aqueles componentes que geralmente terminam as reações em cadeia, podendo ser ácidos húmicos, PO_3^{4-} , CO_3^{2-} e outros (GOTTSCALK; LIBRA; SAUPE, 2009; VON SONNTAG; VON GUNTEN, 2012).



Por fim, a etapa de terminação representada pelas equações 3.20 e 3.21, em que alguns compostos orgânicos e inorgânicos reagem com OH^0 , formando radicais que terminam as reações em cadeia.



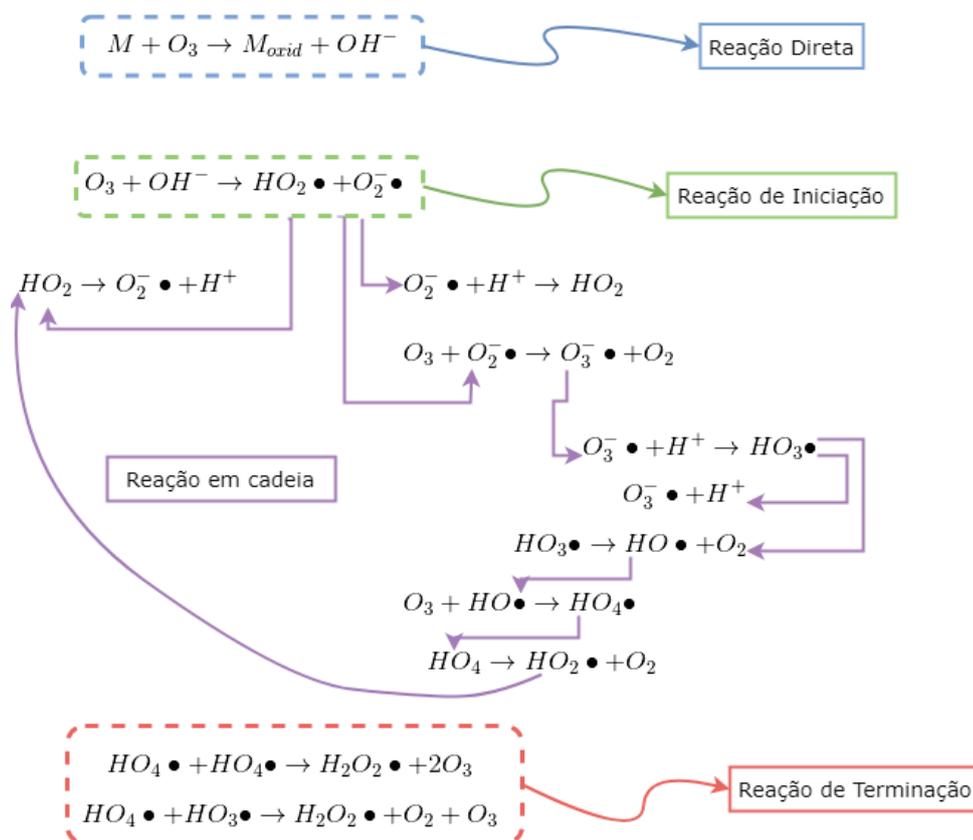


FIGURA 11 – Formas de atuação do ozônio. Fonte: Adaptado de Gottschalk, Libra e Saupe (2009)

3.4.2 Remoção de compostos odoríferos

A presença de compostos causadores de sabor e odor em água é uma grande preocupação para as empresas de tratamento de água e são comuns em estações de tratamento no mundo todo. Esses compostos são provenientes das mais variadas fontes, incluindo atividade biológica, tanto na captação quanto na distribuição, contaminação química (antropogênica ou natural) na água bruta ou produtos químicos usados no tratamento. É bastante comum o aumento de reclamações por parte dos consumidores de água em relação a presença de sabor e odor em épocas com clima mais quente (GRAHAM; LOFTIN, 2008).

Bartels e Burlingame (1986), classificaram as fontes de problemas organolépticos podem ser divididas em quatro grupos:

- Causados por algas e metabólitos microbianos;
- Variedade de produtos químicos industriais;
- Produzidos por tratamento;
- Armazenamento e a distribuição da água.

Apesar das inúmeras fontes de sabor e odor, geralmente é bastante comum a associação com a atividade biológica, especialmente relacionada às cianobactérias (algas verdes-azuladas). Estes organismos são capazes de produzir toxinas e compostos como a MIB e Geosmina, que resulta em sabor e odor de mofo/terra. Favorecidas pela presença de nutrientes e altas temperaturas, algumas cianobactérias produzem MIB e Geosmina pelo metabolismo e biodegradação (PIRBAZARI et al., 1993; WATSON et al., 2000).

O segundo grupo inclui uma variedade de produtos químicos industriais que podem causar problemas organolépticos, como por exemplo alquilbenzenos, clorobenzenos, alcanos, benzaldeído e benzotiazol. O último grupo, formado por compostos novos ou semelhantes aos compostos mencionados anteriormente, podem ser adicionados a partir da lixiviação do revestimento de tubulações de água ou instalações de armazenamento e metabólitos microbianos, que podem ser gerados nas tubulações/reservatórios ou infiltrados na tubulação de distribuição (BARTELS; BURLINGAME, 1986).

Neste contexto, diversos estudos apresentam resultados positivos com o uso da ozonização para remoção de MIB e Geosmina. Apesar do ozônio molecular não apresentar uma eficiência elevada nesse modelo de reação, quando se tem a geração do radical hidroxila ocorre o aumento da eficiência de remoção. Quando utilizado o ozônio seguido de biofiltração, os resultados apresentam sinergia com o ozônio quebrando as moléculas e transformando os compostos não biodegradáveis em compostos menores que podem ser utilizados pelas bactérias no biofiltro (SRINIVASAN RANGESH; SORIAL, 2011; JEKEL, 1998; HOIGNÉ, 1998).

3.4.3 Remoção de partículas pelo uso de ozônio

A utilização do ozônio no tratamento de água pode favorecer a remoção de partículas e, conseqüentemente, diminuir a turbidez e a cor da amostra tratada. Segundo a literatura, a ozonização de água bruta ou clarificada pode desencadear diversos mecanismos, que são função da composição da água e de suas características. A pré-oxidação com ozônio pode auxiliar o processo de coagulação, pelos mecanismos de precipitação de metais, oxidação-polimerização e micro floculação, ocasionando ganhos na remoção de turbidez (JEKEL, 1998; CAMEL; BERMOND, 1998; KUEHN; SONTHEIMER, 1979; PARK et al., 2001; YAN et al., 2007). Ainda, a desestabilização da MON e a degradação de macromoléculas em molécula mais simples, auxiliam na remoção de cor de águas superficiais (RAKNESS, 2011; LEFEBVRE; CROUE, 1995; NOVOTNÁ et al., 2020; SETAREH et al., 2020). Alguns pesquisadores reportam também a diminuição da quantidade de partículas após a filtração com o uso da ozonização, identificando que a aplicação do ozônio altera a estrutura das partículas, o que possibilitando uma maior eficiência de remoção com filtros granulares (GRAHAM; LOFTIN,

de bromo presente na água bruta, sendo formado a partir das reações 1 e 2 da Figura 12, e sendo a reação 1 uma oxidação através do radical hidroxila e a reação 2 oxidação por ozônio. A via de reação inicial com o radical hidroxila (reações 1, 3, 5 e 7), ocorre durante a fase inicial, no primeiro minuto de reação (RAKNESS, 2011).

Um outro aspecto importante neste contexto, é que a ozonização em águas naturais com matéria orgânica natural dissolvida parece diminuir a formação de compostos halogenados, visto que diminui a necessidade de altas concentrações de cloro durante a desinfecção final. Esse efeito ocorre tanto pela oxidação da matéria orgânica através da ozonização, quanto pela diminuição da concentração de cloro necessária no processo de tratamento de água, e conseqüentemente, diminuição da formação de produtos que poderiam reagir com o cloro e formar os compostos halogenados e clorados. Dosagens de até 2 mg O₃/mg.C, que são comumente utilizadas em estações de tratamento de água, produzem diferentes alquil aldeídos, formaldeídos e ácido oxálicos — e a formação de todos esses compostos dependem da concentração de carbono orgânico total e da dosagem do ozônio. Com a utilização da pré-ozonização e da ozonização intermediária, muitos desses subprodutos são eliminados pela filtração, por carvão ativado, filtros de areia lentos e/ou filtros de areia rápidos (GAUBERT et al., 2000; HOIGNÉ, 1998; KUEHN; SONTHEIMER, 1979; VON GUNTEN, 2003).

3.4.5 Sistema de ozonização

Por ser um gás instável, o ozônio precisa ser gerado no local onde será utilizado (*in loco*), e em função deste rápido decaimento quando comparado a outros desinfetantes, não é utilizado para manter um residual no sistema de distribuição. Além disso, o ozônio requer alguns cuidados especiais em suas instalações, por ser um gás tóxico e por possuir um elevado potencial de oxidação — sendo necessários equipamentos de segurança e materiais compatíveis quimicamente (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2009).

De acordo com Rakness (2011), com a modernização da indústria, sistemas de produção de ozônio mais econômicos estão cada vez mais disponíveis no mercado para aplicações em sistemas de tratamento de água. Assim, é possível observar uma diminuição no consumo de energia necessário para geração de ozônio, mesmo em altas concentrações.

Há quatro componentes básicos que compõem um sistema de ozonização para tratamento de água: o alimentador de gás, o gerador de ozônio, o reator de contato e o destruidor de *off-gas*. Estes componentes são descritos a seguir.

3.4.5.1 Gerador de ozônio

Diferentes técnicas são empregadas para a produção de ozônio, tais como: descarga elétrica, eletrólise, irradiação, raios-X e radiação ultravioleta. Dentre estas técnicas, a descarga elétrica, também conhecida por efeito corona, é a mais comumente empregada, em função de possibilitar uma maior taxa de conversão de oxigênio em ozônio, e, portanto, é o método mais difundido pelos ozonizadores comerciais. Nesta técnica por efeito corona, o ozônio é gerado a partir de uma fonte de gás de alimentação que contém oxigênio, podendo ser o ar ou o oxigênio puro. A técnica consiste basicamente na passagem de gás por dois eletrodos com diferença de potencial, que estão separados por um material dielétrico e submetidos a uma descarga elétrica. A molécula de oxigênio, receber esta descarga elétrica, dissocia-se em oxigênio atômico (O^*) e, posteriormente, associa-se a outra molécula de oxigênio molecular originando, assim, o gás ozônio. Neste método, o gás de alimentação do gerador de ozônio deve estar seco e livre de partículas, pois as partículas no gás de alimentação causam centelhamento e faíscas que poderiam danificar o dielétrico do gerador, assim como a umidade presente no gás pode reduzir a eficiência de alguns geradores (DEZOTTI, 2008; RAKNESS, 2011).

A geração de ozônio por tecnologia UV é um método mais emergente e que vem ganhando destaque — esse tipo gerador de ozônio utiliza a radiação UV para formação da molécula de O_3 . Esse processo não sofre interferência da umidade do ar para geração de ozônio, mas as partículas presentes no gás de alimentação podem reduzir a vida útil do gerador.

3.4.5.2 Alimentador de gás

O alimentador de gás deve ser capaz de captar as moléculas de oxigênio que existem no ar ambiente (21% vol) e pressurizar para atingir um gás com oxigênio de alta pureza (90% a 100% vol). Para geradores de ozônio que utilizam o efeito corona, o gás produzido pelo alimentador de gás deve ser seco, sem a umidade ambiente.

3.4.5.3 Reator de contato

O ozônio possui uma baixa solubilidade em água, e portanto, requer técnicas específicas para garantir o contato gás/líquido, assegurando uma transferência adequada de gás para o líquido e que todo o líquido presente em determinado reator obtenha o nível necessário de ozônio dissolvido, além do tempo de contato para que as reações de oxidação ocorram, de acordo com o objetivo e composto a ser oxidado pré-estabelecidos.

Segundo Gottschalk, Libra e Saupe (2009) e Bein et al. (2020), se o ozônio injetado for absorvido pelo líquido antes de entrar em contato com a água a ser

ozonizada, então tem-se um tanque de contato ou absorvedor de ozônio, seguido de um reator; se a absorção do ozônio for acompanhada de uma reação simultânea então tem-se um reator. Cada tipo de reator tem as próprias características, comportamento hidrodinâmico e de transferência de massa. Beltran (2003) divide os tipos de reatores de acordo com: a alimentação — descontínuo e contínuo, fluxo (quando reator é considerado contínuo e ideal) — perfeitamente misturado e fluxo pistonado. Dessa forma é possível determinar o balanço de massa através de equações e das espécies a serem oxidadas. Rakness (2005) aponta que em algumas estações foi observado uma dosagem operacional de O_3 maior que a necessária, isso ocorre devido a critérios de projeto não otimizados que levam em consideração a forma, tamanho e tempo de contato do reator. Assim como a qualidade da amostra, formato e tamanho do tanque de contato influenciam no residual formado que irá atender a um objetivo específico de desinfecção. Os reatores utilizados em uma estação de tratamento podem ser do tipo reatores tubulares, tanques de mistura rápida, tanques de floculação, câmaras de contato, entre outros (Quadro 7). Na escolha do reator, é importante verificar as características que induzem a criação de zonas mortas, pois tais áreas podem ocasionar uma deterioração da qualidade da água, como ilustra a Figura 13. Reatores tubulares possuem característica de fluxo próximo ao pistonado, e por isso apresentam vantagens em processos de oxidação e/ou desestabilização de partículas (AWRA; ASCE; AWWA, 1998; AWWA, 2011).

O contato do gás ozônio com a água pode ser alcançado com todo tipo de difusor de gás, que é feito de um material resistente ao ozônio. Os principais injetores de ozônio na fase líquida são difusores de placas porosas ou orifícios, para a criação de bolhas de menor tamanho possível. Tubos perfurados, difusores porosos e membranas porosas, bicos injetores, bem como misturadores estáticos podem ser empregados. Os diferentes tipos de difusores são caracterizados principalmente pelo diâmetro das bolhas produzidas (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2009; RAKNESS, 2005).

QUADRO 7 – Características hidráulicas de reatores em estações de tratamento de água

Reator	Característica hidráulica assumida no projeto	Característica hidráulica real
Tubos/dutos	Fluxo pistonado (plug flow)	Fluxo pistonado com uma pequena dispersão
Tanques de mistura rápida	Reator tanque mistura contínua	Reator tanque mistura contínua
Tanques de floculação	Reator de fluxo pistonado	2 ou 3 reatores tanque mistura contínua ligados em série
Sedimentação	Reator de fluxo pistonado	2 ou 3 reatores tanque mistura contínua ligados em série
Flotação por ar dissolvido	Reator de fluxo pistonado	Quase um reator de fluxo pistonado e 2 ou 3 reatores tanque mistura contínua ligados em série com zonas de separação
Filtração de média granulometria	Reator de fluxo pistonado	Quase um reator de fluxo pistonado
Membrana de filtração	Reator de fluxo pistonado	Quase um reator de fluxo pistonado
Câmaras de contato	—	Grande zonas mortas, parecido com reatores tanque mistura contínua ligados em série
Câmaras de contato para desinfecção	Reator de fluxo pistonado	Múltiplos reatores tanque mistura contínua ligados em série
Tanques elevados de armazenamento	—	Sujeito a estratificação por temperatura, levando à grande zonas mortas

Fonte: Adaptado de AWWA (2011)

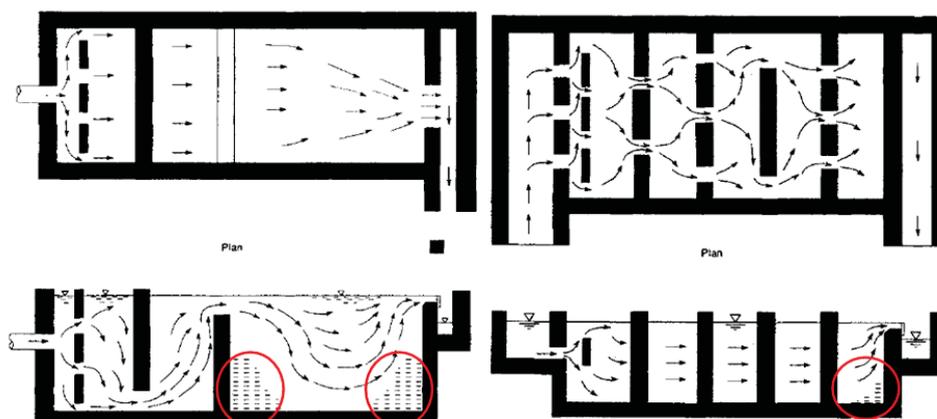


FIGURA 13 – Ilustração de reatores de contato com destaque em vermelho para zonas mortas. Fonte: Adaptado de AWRA, ASCE e AWWA (1998)

3.4.5.4 Destruidor de off-gas

De acordo com Rakness (2011), de 5% a 10% do ozônio aplicado no reator de contato não solubiliza na matriz aquosa e continua em forma de gás. Desta forma, é

necessária uma unidade de destruição de gás, chamado de *off-gas*. A destruição do *off-gas* pode ser feita por adsorção via carvão ativado, destruição por aquecimento ou catalisador.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo do experimental em escala de bancada, foi realizado no Laboratório da estação piloto da SANEPAR, localizado na ETA Tarumã, no município de Curitiba — PR.

O estudo foi dividido em três etapas, detalhadas nos itens 4.2.1–4.2.3: (1) Caracterização da água bruta; (2) Tratamento físico-químico, e; (3) Tratamento com ozônio (Figura 14).

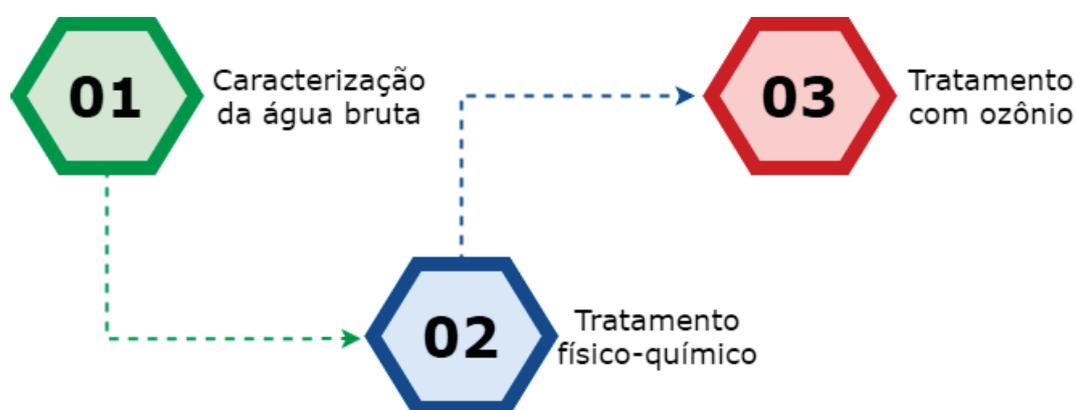


FIGURA 14 – Etapas do estudo experimental em escala de laboratório

4.1 MATERIAIS

A água bruta utilizada nos ensaios de bancada foi proveniente do Rio Iguaçu, com amostras coletadas no trecho do município de Araucária/PR. Nesse trecho, está localizada a ETAIA da SANEPAR e o ponto de coleta de água (amostras) possui as coordenadas 25°36'06.1"S 49°23'52.8"O.

A coleta de amostras para a caracterização da água bruta ocorreu no mês de setembro de 2018, tendo sido utilizados recipientes de vidro (1 L) respeitando os procedimentos descritos em APHA (2017). Os equipamentos utilizados para as análises de caracterização estão especificados no Quadro 8. As coletas para o estudo do tratamento físico-químico foram realizadas em bombonas em PEAD com volume de 50 L, nos meses de set/2018, out/2018, fev/2019 e mar/2019. Para a etapa do estudo de ozonização, as amostras de água bruta foram coletadas em garrafas PET de 5 L, nos meses de nov/2018, dez/2019, jan/2020 e fev/2020.

QUADRO 8 – Informações técnicas dos equipamentos utilizados nas análises dos parâmetros de qualidade da água

Parâmetro	Equipamento	Marca	Precisão
pH	Medidor de pH de bancada	Simpla	± 0,05 pH
Turbidez	Turbidímetro 2100Q	Hach	± 2%
Cor	Espectofotômetro DR6000	Hexis	± 1 nm
DBO e DQO	Oxitop	—	± 1%
Condutividade	Condutivímetro de laboratório	Digimed	0,05%
Oxigênio Dissolvido	Medidor multiparametro portatil HQ40D	Hexis	± 1%

Nota: Dados retirados do manual do fabricante

Os ensaios de sólidos sedimentáveis foram realizados de acordo com a metodologia da NBR 10.561, e para método do cone de *Imhoff*, foram utilizados recipientes de vidro com volume de 1 L.

4.1.1 Tratamento físico-químico

Os ensaios de tratamento físico-químico foram realizados com o equipamento de teste de jarros (*JarTest*) da marca Milan, contendo 6 jarros com sistema de agitação mecânica, modelo JT603.M/6. Os jarros são feitos de acrílico transparente e possuem volume interno de 2 L, com base quadrada de 115 mm x 115 mm. O equipamento possui controle de velocidade dos agitadores, possibilitando variar de 15 RPM a 350 RPM (gradiente de velocidade na faixa de 10 s⁻¹ a 800 s⁻¹).

Em todos os ensaios de tratamento físico-químico, foi utilizado o parâmetro de resposta turbidez, com análises de água bruta e tratada em duplicata. A eficiência de remoção de turbidez foi calculada pela Equação 4.1.

$$Eficiencia(\%) = \frac{ValorInicial - ValorFinal}{ValorInicial} \times 100 \quad (4.1)$$

Para o cálculo do desvio padrão e Test T de *student* foi utilizado a ferramenta de fórmulas do Excel, para o cálculo da propagação da incerteza na eficiência de remoção foi utilizada a Equação 4.2.

$$\sigma_{EF} = \sqrt{\left(\frac{100 \times Tf}{Ti^2}\right)^2 \times \sigma_{Ti}^2 + \left(\frac{-100}{Ti}\right)^2 \times \sigma_{Tf}^2} \quad (4.2)$$

Onde:

σ_{EF} = Desvio padrão da Eficiência;

Ti = Parâmetro inicial;

Tf = Parâmetro final;

σ_{Ti} = Desvio padrão do parâmetro inicial;

σ_{Tf} = Desvio padrão do parâmetro final;

Nos ensaios de coagulação foram utilizados os reagentes: cloreto de polialumínio (PAC), sulfato de alumínio (S.A.) e polímero orgânico (P.O.). Com o objetivo de comparar a eficiência de floculação de polímeros sintéticos, foi utilizado um polímero catiônico (P.C.), um aniônico (P.A.) e um polímero orgânico. Para o ajuste do pH do meio, foram utilizados o hidróxido de sódio e o ácido clorídrico. As características dos reagentes utilizados são mostradas no Quadro 9, tendo sido necessária a utilização de uma solução estoque, visando facilitar os ensaios que necessitavam de diferentes concentrações. As diluições foram realizadas em água deionizada, nas concentrações apresentadas na Tabela 2, produzida em deionizador pressurizado, da marca Permutation, com vazão de 100 L/h e recheado por resina mista (catiônica e aniônica) para remoção de sais dissolvidos na água.

QUADRO 9 – Características dos reagentes utilizados nos ensaios de tratamento físico-químico

Reagente	Fórmula Química / Nome Comercial	Fornecedor	Concentração	Característica
Cloreto de polialumínio (PAC)	$Al_{(n)}(OH)_{(m)}Cl_{(3n-m)}$	União	5%	Líquido
Sulfato de alumínio (S.A.)	$Al_2(SO_4)_3$	B&L	46%	Sólido
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	4%	Sólido
Ácido Clorídrico	HCl	Vetec	0,0002%	Líquido
Polímero Aniônico (P.A.)	Superfloc A-100S	Kemira	95%	Sólido
Polímero Orgânico (P.O.)	Oxismell E	BSC Química	100%	Líquido
Polímero Catiônico (P.C.)	ClomFloc C9443	Hidrodomi	95%	Sólido

TABELA 2 – Diluição e concentração dos reagentes utilizados nos ensaios de jarros

S.A. (diluição de 43,5 g.L⁻¹)						
Concentração (mg.L ⁻¹)	15	20	25	30	35	40
P.O. (diluição de 18,2 mL.L⁻¹)						
Concentração (mg.L ⁻¹)	15	20	25	30	35	40
PAC (diluição de 50 g.L⁻¹)						
Concentração (mg.L ⁻¹)	15	20	25	30	35	40
P.A. (diluição de 10,5 g.L⁻¹)						
Concentração (mg.L ⁻¹)	0,05	0,10	0,25	0,50	1,0	1,5
P.O. (diluição de 18,2 mL.L⁻¹)						
Concentração (mg.L ⁻¹)	0,05	0,10	0,25	0,50	1,0	1,5
P.C. (diluição de 10,5 g.L⁻¹)						
Concentração (mg.L ⁻¹)	0,05	0,10	0,25	0,50	1,0	1,5

4.1.2 Tratamento com ozônio

Essa etapa do estudo foi dividida em três fases: (a) produção de ozônio; (b) ozonização intermediária; (c) pré-ozonização. Em cada fase de estudo foi possível monitorar diferentes parâmetros de processo da geração, produção e aplicação de ozônio no tratamento de água. Os diferentes parâmetros estão listados a seguir e a eficiência de processo na remoção de contaminantes foi calculada pela comparação entre os valores da água bruta e os valores da água após o tratamento, utilizando a Equação 4.1.

- A) Produção de ozônio: temperatura e pH da solução;
- B) Ozonização intermediária: temperatura, turbidez, condutividade, oxigênio dissolvido e cor;
- C) Pré-ozonização: temperatura, turbidez, condutividade, oxigênio dissolvido e cor.

Gerador de ozônio

O gerador de ozônio da marca Permution, modelo Oz-10.000 (Figura 15), com produção de ozônio por meio de um reator com lâmpada ultravioleta (UV). No processo de geração de ozônio, foi utilizado oxigênio concentrado (> 90%) em contato com a radiação UV, resultando na quebra das ligações de oxigênio e formando gás ozônio. Segundo o fabricante, a vazão máxima de ozônio é de 10 g.h⁻¹, para um sistema com injeção por método Venturi.

Este método de geração de ozônio por radiação UV (Viqua, modelo S2Q-OZ, Figura 15), pode produzir 70 mg de ozônio em $0,14 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($5 \text{ ft}^3/\text{h}$) de vazão do gás, considerando um fluxo de 95% UVT (transmissão do ultravioleta) — que representa a quantidade de radiação UV que é emitida através da amostra de água em comparação com a quantidade de luz que passa através de uma amostra de água pura. O sistema utilizado para geração de ozônio possui um medidor do potencial de oxidação e redução (ORP – Oxidation Reduction Potential) (mV) na água, da marca Viqua, modelo BA-ICE-50 (Figura 15).

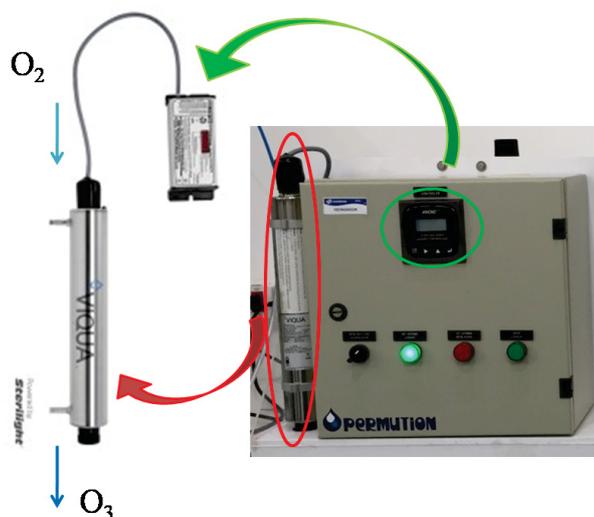


FIGURA 15 – Gerador de ozônio por lâmpada UV. Indicado em vermelho o reator com a lâmpada UV e em verde o painel do medidor ORP

O oxigênio utilizado na produção de ozônio é produzido em uma "Usina de Oxigênio" instalada em um container próximo ao laboratório onde foram realizados os ensaios. A Usina de Oxigênio (Figura 16) é composta por compressor de ar, cilindro de ar comprimido, desumidificador de ar, concentrador de oxigênio e cilindro de oxigênio (informações técnicas na Tabela 3). A conexão dos equipamentos que compõe a Usina de Oxigênio consiste em uma tubulação em PPR de diâmetro de 25 mm, própria para ar comprimido de acordo com a NBR 15.813 (ABNT, 2018).

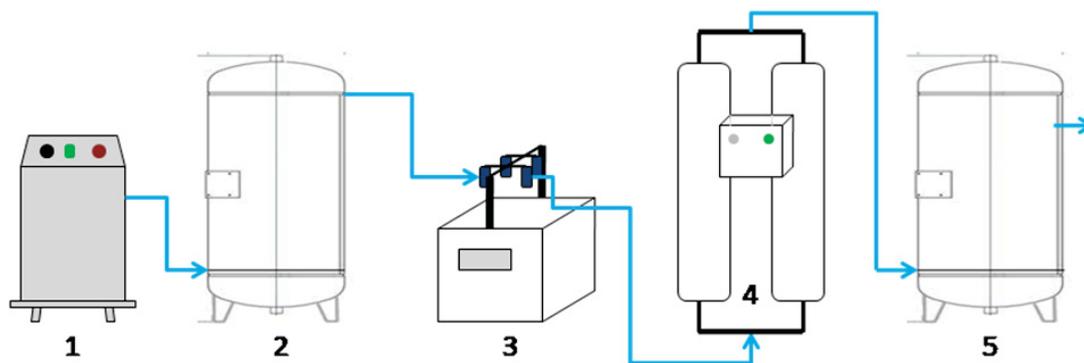


FIGURA 16 – Ilustração esquemática dos equipamentos da Usina de Oxigênio. 1: compressor de ar; 2: cilindro de ar comprimido; 3: desumidificador de ar; 4: concentrador de oxigênio; 5: cilindro de oxigênio

TABELA 3 – Informações técnicas dos equipamentos da Usina de Oxigênio

Nº	1	2	3	4	5
—	Compressor de ar	Cilindro de Ar Comprimido	Desumidificador de Ar	Concentrador de Oxigênio	Cilindro de Oxigênio
Marca	Fini	Dinatec	Dinatec	Dinatec	Dinatec
Modelo	E. C. Cube 10	—	SR80	USINOX 010	—
Capacidade	10 bar	400 L	80 m ³ .h ⁻¹	2,6 m ³ .h ⁻¹	400 L
Vazão	63 m ³ .h ⁻¹	—	—	—	—
PMTA	—	13 bar	—	—	13 bar
Detalhes operacionais:	—	Pressão durante os ensaios: 4-5 bar	4 Filtros: Volume= 0,45 L; Pressão máx=16bar; Temperatura máx=60°C	Pureza de O ₂ : 95% Pressão de saída: 4-5 bar	Pressão durante os ensaios: 2 bar

Legenda: PMTA: Pressão Máxima de Trabalho Admissível.

Reagentes utilizados para quantificação da concentração de ozônio

Os ensaios de determinação da concentração do ozônio foram realizados utilizando os seguintes reagentes fornecidos pela *Synth*: iodeto de potássio (KI), tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) e dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇).

Tanque de contato e difusor

Os frascos utilizados como tanque de contato, foram do tipo lavador de gás Drechsel em vidro (Figura 17), com difusor de pedra pome de porosidade 160µm a 250µm. Foram utilizados 3 frascos, nomeados de A, B e C, onde A e B possuem capacidade de 500 mL, e C com capacidade de 250 mL. Os frascos foram posicionados em série e ajustados de forma que o gás excedente do primeiro frasco fosse direcionado

para o segundo e assim sucessivamente, visando aprisionar o máximo de ozônio possível.



FIGURA 17 – Frascos lavadores de gás com difusor de pedra pome

Além dos frascos, foi utilizado um barrilete com capacidade de 10 L para os ensaios de produção (calibração) de ozônio, ilustrado na Figura 18. O barrilete possui um difusor com peça de cerâmica perfurada para a distribuição homogênea das bolhas de gás no barrilete.



FIGURA 18 – Barrilete utilizado nos ensaios de ozonização

4.2 MÉTODOS

Segundo o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição – GUM (DAMASCENO; ANTONIO; OLIVEIRA, 2008), uma das formas de analisar a incerteza é através da análise estatística, no presente estudo as incertezas são aleatórias devido a reprodutibilidade, sendo assim, foi utilizado o desvio-padrão para demonstrar a incerteza. Além do desvio padrão, também foi aplicado o teste de variação estatística T de *Student* para verificar a significância dos resultados obtidos.

4.2.1 Caracterização da água bruta

O Quadro 10, mostra os métodos de análise e as unidades de medida de cada um dos parâmetros usados na caracterização da água bruta utilizada neste trabalho.

QUADRO 10 – Métodos de análise dos parâmetros de caracterização da água bruta do Rio Iguaçu (ETAIA)

Parâmetro	Método de análise	Unidade
pH	Standard methods – 4500 H ⁺	-
Turbidez	Standard methods – 2130 B	UNT
Cor	Standard methos - 2120 E	uH
Sólidos Totais (ST)	Standard methods – 2540 B	mg.L ⁻¹
Sólidos Suspensos Totais (SST)	Standard methods – 2540 D	mg.L ⁻¹
Sólidos Voláteis Totais (SVT)	Diferença entre ST e SST	mg.L ⁻¹
Sólidos Sedimentáveis	NBR 10.561	mL
DBO	Standard methods – 5210 B	mg.O ₂ .L ⁻¹
DQO	Standard methods – 5220 D	mg.O ₂ .L ⁻¹

O ensaio da série de sólidos totais foi realizado com uma alíquota de água bruta transferida para uma cápsula, evaporação em banho maria, secagem em estufa (105 °C) e, por fim, pesagem. Para a determinação dos sólidos totais fixos, a mesma amostra foi submetida a uma temperatura de 550 °C em mufla e posteriormente pesada. As análises de sólidos suspensos foram realizadas com amostra filtrada em membrana de fibra de vidro e seca na estufa, para posteriormente a pesagem e cálculo do sólidos suspensos totais. Após a pesagem, o cadinho foi seco na mufla e pesado para determinação dos sólidos suspensos fixos. Os ensaios de sólidos sedimentáveis, foi realizada com coleta de 1 L das amostras homogeneizadas, após 45 minutos de decantação o cone foi girado com movimento de 360° e por fim decantado por mais 15 min, totalizando 1 hora.

A determinação do DQO ocorreu pela oxidação da matéria orgânica pelo consumo de dicromato de potássio, e sucessivamente a leitura da amostra no comprimento de onda de 600 nm ou 440 nm. A DBO foi realizada dispondo a amostra de água bruta no frasco Oxitop e com solução nutriente. Após 5 dias no sistema de agitação, a leitura da DBO foi realizada no sensor do Oxitop.

Os outros parâmetros também seguiram a determinação da APHA (2017) com cuidados de limpeza das cubetas e calibração dos sensores utilizados. Nas análises de cor e turbidez, foi coletada uma alíquota (10 mL) das amostras homogeneizadas, e, após a limpeza externa das cubetas, foi realizada a leitura nos equipamentos informados no

Quadro 8. Para a leitura do pH, o sensor do pHmetro Simpla era posicionado dentro da amostra e após estabilização, a leitura era realizada.

4.2.2 Tratamento físico-químico

Os ensaios de tratamento físico-químico da água bruta foram conduzidos de acordo com o procedimento proposto por Di Bernardo, Di Bernardo e Centurione Filho (2002) e avaliaram o efeito do pH de coagulação, o tipo e a concentração do coagulante, o tipo e concentração do floculante. A metodologia do *JarTest* é a mais conhecida e amplamente utilizada, empregada principalmente por aqueles que trabalham com o tratamento de água e águas residuais (FANG, 2008). Todos os ensaios foram realizados em duplicatas e os níveis de variação de cada parâmetro operacional são detalhados nos itens 4.2.2.1–4.2.2.4. Inicialmente, foram estabelecidos alguns valores fixos, baseado nos valores utilizados na ETAIA, como o gradiente de velocidade G_{mr} 125 s^{-1} e G_{ml} 30 s^{-1} , e concentração de coagulante de 30 mg.L^{-1} , esta sendo a concentração intermediária entre os valores adotados no presente estudo.

Os estudos do tratamento físico-químico incluíram a avaliação dos efeitos dos seguintes parâmetros de processo na redução de turbidez da água bruta:

- A) Efeito do pH do meio na coagulação;
- B) Efeito da concentração de coagulante;
- C) Efeito do gradiente de velocidade nas etapas de mistura — G ;
- D) Efeito da concentração de floculante.

4.2.2.1 Ensaios para a avaliação do efeito do pH na clarificação da água bruta

Nos ensaios de otimização do pH, manteve-se fixa a concentração de coagulante e os valores de G_{mr} e G_{ml} , não tendo sido utilizado floculante. Após a adição de coagulante, foi feito o ajuste do pH, com valores variando com base na faixa de melhor desempenho do coagulante reportado na literatura: pH 5,0—8,0 para o PAC e Sulfato de Alumínio; e pH 5,0—9,0 para o Polímero Orgânico. Após o ajuste do pH, foi realizada a coagulação por 1 min, e posteriormente, a sedimentação por 14 min. O pH ótimo refere-se ao pH do meio que proporcionará a maior desestabilização das partículas, portanto, para cada coagulante há uma faixa de pH adequado, sendo que para o sulfato de alumínio o pH deve ser de 5,0 a 8,0, para o PAC, o pH deve ser mantido entre 6,0 e 9,0 e para o polímero orgânico a faixa de pH é de 4,5 a 8,0 (DOTTO et al., 2019; DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Estes valores podem variar em função das características da água bruta, o que justifica a realização destes experimentos visando a otimização deste parâmetro operacional.

4.2.2.2 Ensaios para a avaliação do efeito da concentração de coagulante na clarificação da água bruta

Nos ensaios de otimização da concentração do coagulante, foram empregados os valores de Gmr e Gml preestabelecidos, entretanto, o pH utilizado nessa etapa foi estabelecido na etapa anterior (4.2.2.1). As concentrações avaliadas para os coagulantes foram: 15 mg.L⁻¹, 20 mg.L⁻¹, 25 mg.L⁻¹, 30 mg.L⁻¹, 35 mg.L⁻¹ e 40 mg.L⁻¹ para o PAC e Sulfato de Alumínio e 25 mg.L⁻¹, 35 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹, 45 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 55 mg.L⁻¹ para o Polímero Orgânico. Os ensaios para determinação da concentração ótima dos coagulantes (PAC, Polímero Orgânico e Sulfato de Alumínio) foram conduzidos de acordo com a metodologia do *JarTest* — nessa etapa também não foi utilizado floculante.

Após o tempo de sedimentação estabelecido, foi realizada uma verificação visual e de sedimentação de sólidos do lodo formado com o uso dos coagulantes.

4.2.2.3 Ensaios para a avaliação do efeito do gradiente de mistura rápida e lenta na clarificação da água bruta

Os ensaios para determinação do gradiente de velocidade para a mistura rápida visaram a avaliação dos valores descritos na Tabela 4. A escolha dos valores teve como base a velocidade utilizada pelo laboratório na ETAIA e a NBR 12.216 (ABNT, 1992). A concentração utilizada nessa etapa foi a estabelecida nas etapas anteriores (4.2.2.2).

TABELA 4 – Gradiente de velocidade avaliado nos ensaios de mistura rápida

	G (s⁻¹)	Tempo (s)	RPM
Gmr 1	125	60	100
Gmr 2	200	60	175
Gmr 3	500	60	250
Gmr 4	700	60	340

Os gradientes de velocidade avaliados para a determinação do efeito do gradiente na mistura lenta estão descritos na Tabela 5. Assim como os ensaios de Gmr, foi mantida a concentração de coagulante estabelecida nos ensaios anteriores (4.2.2.2).

TABELA 5 – Gradiente de velocidade avaliado nos ensaios de mistura lenta

	G (s⁻¹)	Tempo (s)	RPM
Gml 1	10	900	15
Gml 2	30	900	40
Gml 3	50	900	60
Gml 4	70	900	70

4.2.2.4 Ensaios para a avaliação do efeito da concentração de flocculante na clarificação da água bruta

Os ensaios de floculação avaliaram os polímeros aniônico, catiônico e orgânico, visando determinar a concentração ótima dos polímeros. A concentração de flocculantes avaliadas foram de 0,05 mg.L⁻¹; 0,10 mg.L⁻¹; 0,25 mg.L⁻¹; 0,50 mg.L⁻¹; 1,00 mg.L⁻¹; 1,50 mg.L⁻¹. A faixa de valores escolhida teve como base as dosagens usuais máximas de polímero no tratamento de água bruta reportadas por Di Bernardo e Dantas (2005), de até 3 mg.L⁻¹. Nesses ensaios, foi utilizado pH, coagulante e concentração, os valores de Gmr e Gml determinados em ensaios anteriores.

Após o tempo de sedimentação estabelecido, foi realizada uma verificação visual e de sedimentação de sólidos do lodo formado com o uso dos polímeros.

4.2.3 Estudos de ozonização

Considerando os parâmetros de processo de ozonização, foi elaborado um planejamento fatorial, visando incluir todas as possíveis combinações entre os níveis dos fatores do experimento e com a finalidade de analisar os efeitos de 3 parâmetros principais: pH, tempo de aborbulhamento e a concentração produzida no gerador de ozônio. Assim, todas as combinações possíveis dos níveis de cada parâmetro foram estudadas e analisadas, visando compreender o efeito sinérgico que ocorre no processo de ozonização.

O planejamento fatorial foi aplicado nos ensaios da ozonização intermediária, utilizando 5 níveis (A), (B), (C), (D) e (E), avaliando o efeito do pH; e 4 níveis (A), (B), (C) e (D), avaliando o tempo de aborbulhamento; sendo todos os ensaios em duplicatas, totalizando 40 experimentos para uma determinada concentração de ozônio produzida (Tabela 6 e 7).

TABELA 6 – Variáveis e níveis selecionados para o planejamento fatorial nos ensaios de ozonização intermediária

Variáveis	Níveis				
	A	B	C	D	E
pH	4	6	8	10	sem ajuste
Tempo de aborbulhamento (T)	05	10	20	30	

TABELA 7 – Níveis com os ensaios realizados na ozonização intermediária

Ensaio	pH	T (min)	Ensaio	pH	T (min)
1	4	5	11	4	20
2	6	5	12	6	20
3	sem ajuste	5	13	sem ajuste	20
4	8	5	14	8	20
5	10	5	15	10	20
6	4	10	16	4	30
7	6	10	17	6	30
8	sem ajuste	10	18	sem ajuste	30
9	8	10	19	8	30
10	10	10	20	10	30

Legenda: T: tempo de aborbulhamento

Nos ensaios da pré-ozonização, foram utilizados 5 níveis (A), (B), (C), (D) e (E), avaliando o efeito do pH; 4 níveis (A), (B), (C) e (D), avaliando o tempo de aborbulhamento; 3 níveis (-1), (0) e (1) para avaliar o efeito da concentração do coagulante, sendo todos os ensaios em duplicatas e totalizando 120 experimentos (Tabela 8 e 9).

TABELA 8 – Variáveis e níveis selecionados para o planejamento fatorial nos ensaios de pré-ozonização

Variáveis	Níveis				
	A	B	C	D	E
pH	4	6	8	10	sem ajuste
Tempo de aborbulhamento (T)	05	10	20	30	
Concentração de Coagulante	(-1)	(0)	(1)		
	100%	90%	80%		

Nestes ensaios, foi verificado o efeito do pH na pré-ozonização e na ozonização intermediária, avaliando os seguintes valores de pH: 4, 6, 8 e 10. Essa faixa de valores foi escolhida com base nos estudos de Mansouri et al. (2019), em que foi avaliado uma faixa de pH entre 2 e 11, de Acero, Stemmler e Von Gunten (2000), em que foi utilizada uma faixa de pH de 5 a 9, de Orhon et al. (2017), que estudou o efeito do pH entre 6 e 10. É comum em ETAs a utilização de um pH de processo de tratamento próximo à neutralidade, visando manter o valor dentro da faixa definida pela Portaria de Consolidação 05/2017 (BRASIL, 2017). Entretanto, foi de interesse avaliar as faixas de pH em condições ácidas (pH 4) para observar a ozonização por meio de reação direta, onde o ozônio atua na forma molecular; em condições básicas (pH 10), onde prevalece a atuação da reação indireta pelo radical hidroxila; e em condições intermediárias com o pH 6 e 8, em que as reações direta e indireta ocorrem simultaneamente. Foi também avaliada uma condição sem o ajuste no pH, visando avaliar o efeito da ozonização na água bruta.

Os valores escolhidos para a realização dos ensaios do efeito da concentração de ozônio foram: baixo (1 mg.L^{-1}) e alto (2 mg.L^{-1}). Acero, Stemmler e Von Gunten (2000) analisaram a concentração do ozônio de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ a 10 mg.L^{-1} para oxidação de herbicida. Mondardo, Sens e Melo Filho (2006) utilizaram para o pré-tratamento a variação de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ozônio na água bruta para abastecimento. Estas concentrações estabelecidas como “baixa” e “alta”, correspondem à concentração produzida pelo gerador. A concentração aplicada na amostra foi alterada conforme o tempo de aborbulhamento durante a ozonização, tendo sido avaliado os tempos de aborbulhamento nos intervalos de 5; 10; 20; e 30 min.

TABELA 9 – Níveis de parâmetros de processo utilizados nos ensaios de pré-ozonização

Ensaio	pH	T (min)	PAC	Ensaio	pH	T (min)	PAC
1	4	5	100%	31	4	20	100%
2	4	5	90%	32	4	20	90%
3	4	5	80%	33	4	20	80%
4	6	5	100%	34	6	20	100%
5	6	5	90%	35	6	20	90%
6	6	5	80%	36	6	20	80%
7	sem ajuste	5	100%	37	sem ajuste	20	100%
8	sem ajuste	5	90%	38	sem ajuste	20	90%
9	sem ajuste	5	80%	39	sem ajuste	20	80%
10	8	5	100%	40	8	20	100%
11	8	5	90%	41	8	20	90%
12	8	5	80%	42	8	20	80%
13	10	5	100%	43	10	20	100%
14	10	5	90%	44	10	20	90%
15	10	5	80%	45	10	20	80%
16	4	10	100%	46	4	30	100%
17	4	10	90%	47	4	30	90%
18	4	10	80%	48	4	30	80%
19	6	10	100%	49	6	30	100%
20	6	10	90%	50	6	30	90%
21	6	10	80%	51	6	30	80%
22	sem ajuste	10	100%	52	sem ajuste	30	100%
23	sem ajuste	10	90%	53	sem ajuste	30	900%
24	sem ajuste	10	80%	54	sem ajuste	30	80%
25	8	10	100%	55	8	30	100%
26	8	10	90%	56	8	30	90%
27	8	10	80%	57	8	30	80%
28	10	10	100%	58	10	30	100%
29	10	10	90%	59	10	30	90%
30	10	10	80%	60	10	30	80%

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; PAC: porcentagem da concentração de PAC aplicado

Para os ensaios de avaliação da produção de ozônio, ozonização intermediária e pré-ozonização, foram utilizados os frascos lavadores de gás, montados de acordo com a configuração sugerida por Rakness et al. (1996) e ilustrada a seguir (Figura 19).

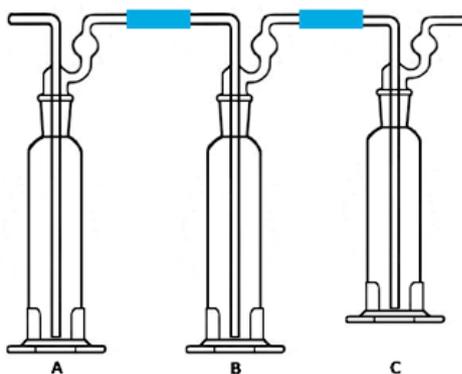


FIGURA 19 – Ilustração da configuração dos frascos lavadores de gás

Visando estabelecer as condições iniciais do gerador de ozônio, foram monitorados os parâmetros temperatura e pH da solução KI, e variada a pressão no gerador.

Nos ensaios de produção de ozônio, foram testados dois fluxogramas: o fluxograma utilizado nos ensaios de ozonização intermediária, Figura 20-A, utilizando um fluxo dividido entre o barrilete, com mangueira de 10 mm de diâmetro e os frascos lavadores de gás com mangueira de 8 mm; e o fluxograma dos ensaios de pré-ozonização, tendo sido utilizado o fluxo dividido com mangueiras do mesmo diâmetro (8 mm), Figura 20-B. Dessa forma, ao restringir a passagem de ozônio na saída do gerador, obteve-se um aumento e estabilização da concentração produzida devido à diferença no tempo de contato do oxigênio com a lâmpada UV, promovido pela alteração da vazão de saída do ozônio. Isto posto, ao aumentar o tempo de contato com a lâmpada, foi possível aumentar a eficiência em romper as moléculas de O_2 e promover maior formação de O_3 .

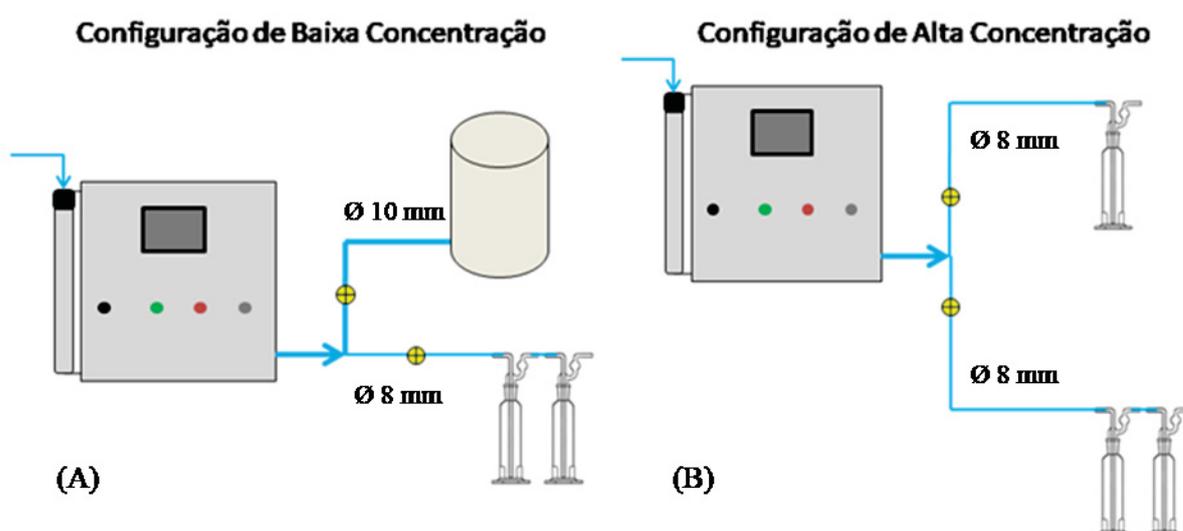


FIGURA 20 – Ilustração esquemática do sistema em bancada para variação da concentração de ozônio produzida

4.2.3.1 Medição da concentração de ozônio produzida

Para a quantificação da concentração de ozônio produzida, foi adaptado um procedimento de titulação (iodométrico) proposto por Rakness et al. (1996), no qual foi realizada a ozonização de 200 mL (A e B) e 120 mL (C) de solução de Iodeto de potássio (KI) 2% colocado nos frascos A, B e C. Conforme o aborbulhamento com ozônio, a amostra ganha uma coloração amarelo-palha. Após a ozonização, a amostra foi acidificada com uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), de modo a diminuir o pH para valores menores ou igual a pH 2. Após a acidificação, a amostra foi titulada com uma solução de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) e quando a coloração amarelo-palha desapareceu, foi adicionada uma solução de amido e titulou-se novamente com a solução $Na_2S_2O_3$ até a amostra ficar clarificada. Esse volume da solução titulante consumido foi utilizado nas Equações 4.3, 4.4 e 4.5 para determinar a concentração de ozônio produzida e aplicada.

Cálculo da concentração de ozônio aplicada (aborbulhada) na fase aquosa

$$O_{3,APL} = \frac{(A + B) \times N \times 24.000}{V_{KI.T}} \quad (4.3)$$

Onde:

$O_{3,APL}$: Concentração de ozônio aplicada na fase aquosa ($mg.L^{-1}$);

A = mL da titulação gasto por volume do frasco A (mL);

B = mL da titulação gasto por volume do frasco B (mL);

N = Normalidade de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) (mg/me);

$V_{KI.T}$ = Volume da solução iodeto de potássio (KI) 2% titulada igual para os frascos A e B (mL);

24.000 = Fator de conversão de me/L por L/mL (me/L).

Concentração de ozônio produzida pelo gerador de ozônio

$$O_{3,PROD} = \frac{O_{3,APL} \times V_{KI.Oz}}{T} \quad (4.4)$$

Onde:

$O_{3,PROD}$ = Produção de ozônio (mg/min);

$V_{KI.Oz}$ = Volume da solução KI 2% ozonizada (mL);

T = Tempo de aborbulhamento (min).

Cálculo do off-gas

$$O_{3,off-gas} = \frac{C \times N \times 24.000}{T} \quad (4.5)$$

Onde:

$O_{3,off-gas}$ = Ozônio off-gas (mg/min);

C = mL da titulação gasto por volume do frasco C (mL);

N = Normalidade de $Na_2S_2O_3$ (mg/me);

4.2.3.2 Clarificação da amostra a ser ozonizada

Nos ensaios de clarificação da amostra, foi necessário realizar a clarificação da água bruta com o equipamento *JarTest*, utilizando 2 L de amostra em cada jarro e, após o descarte inicial, foi realizada a coleta de uma alíquota (10 mL) de água sobrenadante de cada jarro para a leitura da turbidez, e posteriormente feita a devolução do mesmo volume para os jarros. Em seguida, aplicou-se, em cada jarro, a mesma concentração de coagulante (PAC) utilizado na ETAIA no dia da coleta da água bruta, ajustou-se o pH para o valor preestabelecido e seguiu-se com a mistura rápida (100 RPM por 1 min), a mistura lenta (40 RPM por 15 min) e sedimentação (14 min). Por fim, realizou-se a coleta da alíquota de água clarificada (10 mL) de cada jarro para a leitura de turbidez residual. Esse procedimento do tratamento físico-químico foi chamado de FQ.

4.2.3.3 Ensaios de ozonização intermediária

Nos ensaios do FQ para a ozonização intermediária foi utilizado a concentração de 35 mg.L^{-1} de PAC e pH 6,5, condição estabelecida com os resultados dos ensaios de tratamento físico-químico (4.2.2). Após o FQ, 200 mL da amostra clarificada foi colocada em cada frasco (A e B) e no frasco C, com 120 mL de solução KI 2%. Após a ozonização da amostra, a titulação ocorreu conforme a descrição no item 4.2.3.1. O tratamento FQ em conjunto com a ozonização intermediária foi nomeado FQO, tendo sido a amostra de água tratada coletada após a ozonização (Figura 21).

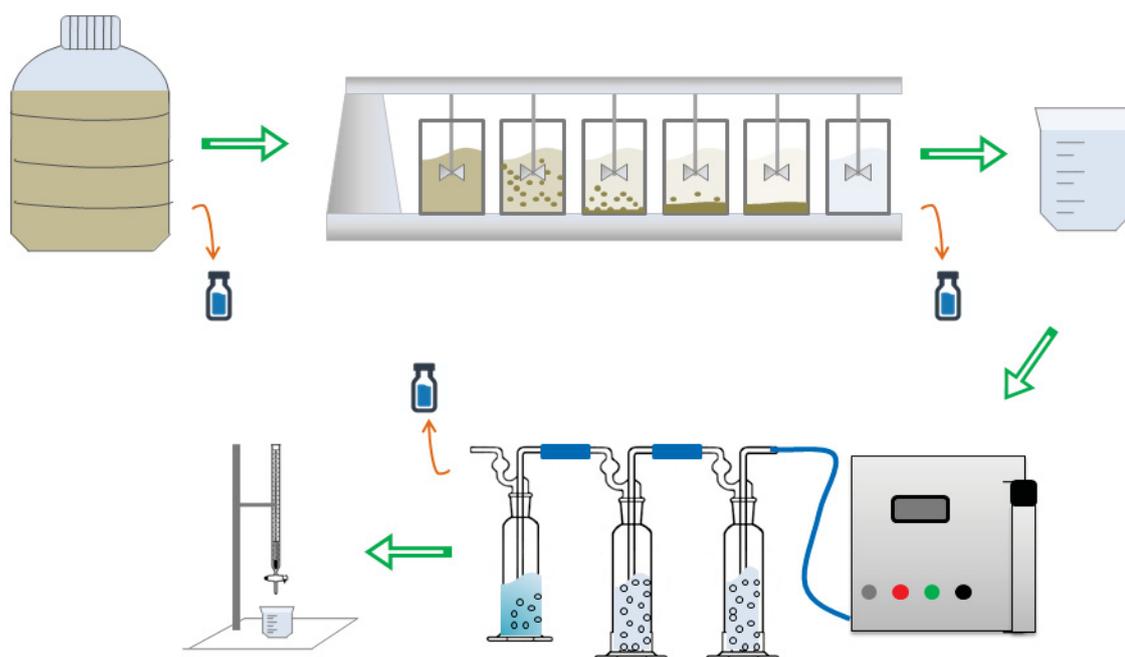


FIGURA 21 – Ilustração esquemática do fluxograma de processo para os estudos da ozonização intermediária

4.2.3.4 Ensaios de pré-ozonização

Na etapa dos estudos da pré-ozonização a água bruta foi ozonizada para posterior a clarificação (Figura 22). Nesse experimento, 200 mL da amostra de água bruta foi colocada nos frascos A e B e no frasco C foi adicionado 120 mL de solução KI 2%. Após a ozonização, coletou-se uma alíquota da amostra ozonizada para a leitura dos parâmetros de turbidez, cor, condutividade, oxigênio dissolvido e pH, e o restante da amostra ozonizada foi direcionado para a etapa de tratamento FQ, descrito em 4.2.3.2. Ao término do FQ a amostra foi titulada seguindo o processo realizado em 4.2.3.1. A aplicação do processo de ozonização isolada da amostra de água bruta foi chamado de PO, enquanto a integração da pré-ozonização e o tratamento físico-químico, foi denominado OFQ, com a coleta do sobrenadante após a sedimentação.

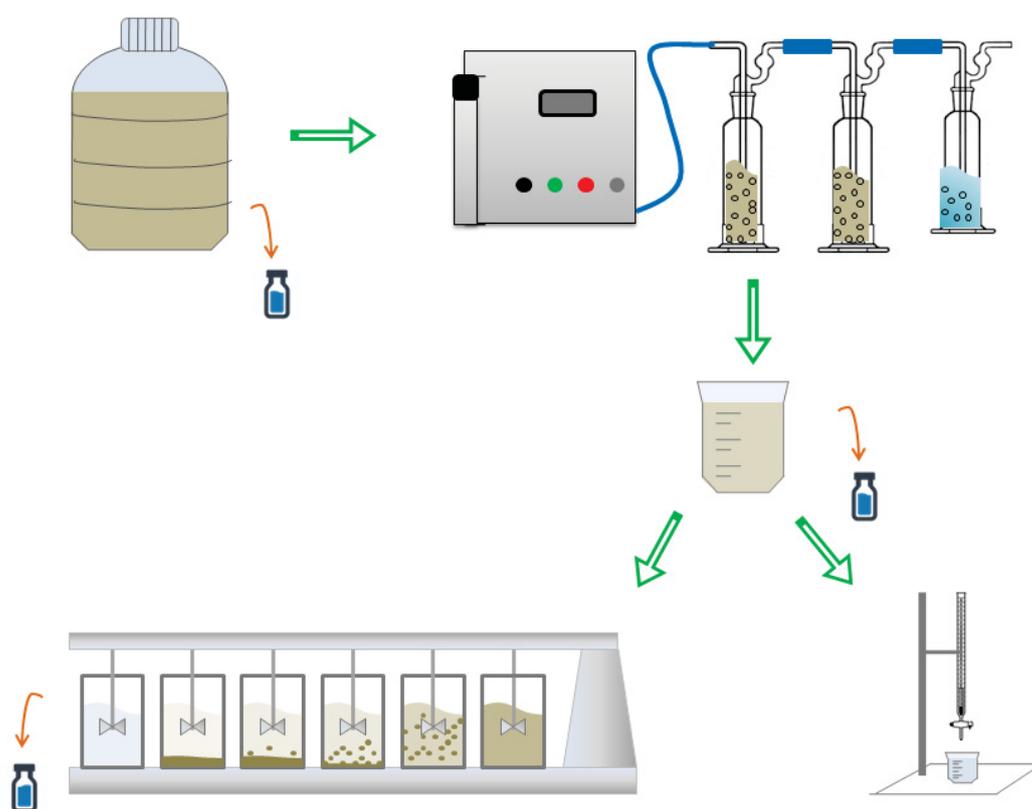


FIGURA 22 – Ilustração esquemática do fluxograma de processo para os estudos da pré-ozonização

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

Os resultados de caracterização da água bruta são mostrados na Tabela 10.

TABELA 10 – Caracterização da água bruta em comparação com os padrões estipulados pela Resolução CONAMA 357/2005

Parâmetro	Ensaio 01	Ensaio 02	Média (DP)	CONAMA Classe III	Unidade
DQO	31	30	30,5 ($\pm 0,5$)	—	mg.O ₂ .L ⁻¹
DBO	7,0	6,0	6,5 ($\pm 0,5$)	≤ 10	mg.O ₂ .L ⁻¹
SST	30	18	24 (± 6)	—	mg.L ⁻¹
SVT	18	8,0	13 (± 5)	—	mg.L ⁻¹
ST	48	26	37 (± 11)	≤ 500	mg.L ⁻¹
pH	6,9	7,6	7,3 ($\pm 0,4$)	6–9	—
Turbidez	31	12	22 (± 9)	100	UNT

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

A partir dos dados obtidos em relação à presença de matéria orgânica, com os valores médios de DBO (6,5 mg.O₂.L⁻¹) e DQO (30,5 mg.O₂.L⁻¹), indica que o manancial pode sofrer interferência por intervenção humana, seja por despejos de efluente doméstico ou industrial. A relação DQO/DBO (4,7) sugere que a maior parte dos despejos é proveniente de efluentes industriais, visto que o resultado dessa relação sugere que há uma proporção maior de efluente não biodegradável. Trabalhos realizados próximo ao ponto de coleta do presente estudo, como o de Scipioni (2018) — que reporta a presença de cafeína, fármacos e produtos de higiene pessoal — e o de Almeida (2020) — que identificou diversos metais no sedimento (As, Cd, Pb, Fe, Mn, Ni, Cu, Cr e Zn), sugerindo que o efeito da urbanização na região intensificou a deterioração do manancial.

Os valores obtidos na caracterização de sólidos indicam uma média de 37 mg.L⁻¹ de sólidos totais e 24 mg.L⁻¹ de sólidos suspensos totais e, provavelmente, estão relacionados à presença de matéria orgânica suspensa na água bruta. Em estudo realizado por Almeida (2020), as amostras de água e sedimento obtidas próximo a ETAIA apresentaram resultados acima do limite máximo estabelecido com base na Resolução nº454 CONAMA (2012) para parâmetros como, matéria orgânica no sedimento e COD nas amostras de água. De acordo com a Resolução nº357 CONAMA (2005), o enquadramento dos corpos de água não considera somente o estado atual,

mas também a qualidade que ele deveria possuir a fim de atender as diferentes classes de usos.

5.2 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

5.2.1 Efeito do pH de coagulação na clarificação da água bruta

Os resultados do efeito do pH com o uso de diferentes coagulantes, em concentrações fixas, na clarificação da água bruta são mostrados na Tabela 11. A média de turbidez da água bruta foi de 31 UNT nos ensaios com PAC, 29 UNT nos ensaios com o Sulfato de Alumínio, e 19 UNT nos ensaios com o Polímero Orgânico. Essa variação na turbidez inicial da água bruta entre os diferentes grupos de ensaio se relaciona com as diferentes condições climáticas nos dias em que as amostragens foram realizadas.

Os resultados obtidos nos ensaios do efeito do pH do meio na coagulação, com o PAC (Figura 23), demonstram que, a partir do pH 6, a turbidez residual foi menor em comparação com a turbidez da água bruta, tendo sido obtidas eficiências de remoção acima de 79%. Os melhores resultados foram obtidos com o pH 6,5, com uma turbidez residual de 2 UNT, enquanto que os outros níveis (pH 6, 7 e 8) resultaram em uma turbidez residual de 4–6 UNT. Estes resultados estão de acordo com o proposto por Vianna (1992), que sugere que o valor de pH de coagulação utilizado no tratamento físico-químico esteja inserido na faixa onde predomina o mecanismo de varredura, por ocorrer a formação mais efetiva de precipitados (hidróxidos metálicos). Quando da utilização de sais de alumínio como coagulantes, de acordo com Duan e Gregory (2003), para valores de pH próximos a 6,0, obtém-se a maior proporção molar do elemento alumínio na forma de hidróxidos. Corroborando, no estudo de Lv et al. (2019), foi reportado uma melhor formação de precipitados e agregação de partículas ao utilizar o coagulante PAC e pH do meio entre 6 e 8; e, similarmente, Lin e Ika (2020), reportaram que a maioria dos coagulantes a base de alumínio apresentam melhor desempenho em pH 6–8 para remoção de algas, e pH 5–7,5 para remoção de MON, em água superficial.

Segundo Yu et al. (2015) e Dayarathne et al. (2020), o PAC é eficiente na remoção de matéria orgânica natural de alta alcalinidade em pH elevado ou em pH neutro, atuando principalmente através da neutralização de cargas e pontes químicas. Essa atuação justifica a baixa eficiência apresentada nos ensaios realizados em níveis com pH inferior a 6, nos quais é possível observar que a diminuição do pH não favoreceu a redução de turbidez. Em estudo realizado por Tang, Xiao e Wang (2015), em pH ácido, a incorporação de coloides ocorreu devido à nucleação heterogênea, que consiste na formação de novas estruturas dos flocos e, conseqüentemente, o crescimento dos mesmos. No presente trabalho, foi possível observar visualmente a formação de flocos nesta faixa de pH, entretanto, não foi suficiente para que ocorresse a precipitação mais

pronunciada, e a turbidez sofreu um aumento de valores.

TABELA 11 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na redução de turbidez com o uso de diferentes coagulantes. Concentração de Sulfato de Alumínio: 30 mg.L⁻¹; Concentração de PAC: 30 mg.L⁻¹. Concentração de Polímero Orgânico: 25 mg.L⁻¹

Coagulante	pH	Turbidez Bruta (UNT) (DP)	Turbidez Residual (UNT) (DP)	EF (%) (DP)
PAC	5,0	31 (± 0,0)	50 (± 2,1)	–
	5,5	31 (± 0,1)	50 (± 1,4)	–
	6,0	31 (± 0,2)	6 (± 0,6)	79 (± 2,1)
	6,5	31 (± 0,2)	2 (± 0,1)	92 (± 0,4)
	7,0	31 (± 0,4)	4 (± 0,5)	87 (± 1,7)
	7,5	31 (± 0,3)	4 (± 0,4)	87 (± 1,2)
	8,0	31 (± 0,7)	5 (± 0,8)	85 (± 2,6)
Sulfato de Alumínio	5,0	29 (± 0,1)	25 (± 2,5)	11 (± 8,8)
	5,5	29 (± 0,1)	24 (± 0,4)	19 (± 1,4)
	6,0	29 (± 0,4)	20 (± 1,7)	29 (± 6,2)
	6,5	29 (± 0,6)	21 (± 2,8)	27 (± 9,9)
	7,0	29 (± 0,0)	21 (± 0,5)	28 (± 1,9)
	7,5	30 (± 0,0)	16 (± 1,2)	45 (± 4,0)
	8,0	30 (± 0,8)	12 (± 1,7)	57 (± 6,1)
Polímero Orgânico	5,0	19 (± 0,3)	19 (± 0,1)	3 (± 1,4)
	5,5	19 (± 0,3)	17 (± 1,4)	11 (± 7,9)
	6,0	19 (± 0,2)	17 (± 0,6)	13 (± 3,3)
	6,5	19 (± 0,2)	17 (± 0,7)	11 (± 4,1)
	7,0	19 (± 0,3)	14 (± 0,3)	25 (± 2,0)
	7,5	19 (± 0,1)	13 (± 0,0)	30 (± 0,4)
	8,0	19 (± 0,0)	14 (± 0,3)	27 (± 1,8)
	8,5	19 (± 0,3)	14 (± 0,2)	24 (± 1,7)
	9,0	19 (± 0,4)	16 (± 1,2)	17 (± 6,8)

Legenda: EF: eficiência de remoção; DP: desvio padrão

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

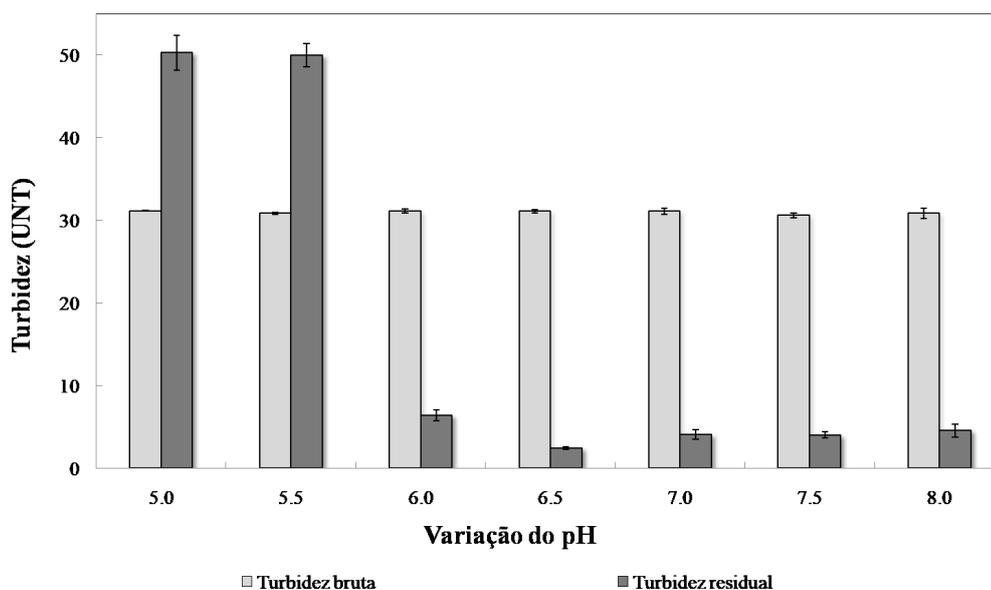


FIGURA 23 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na redução de turbidez. Concentração de PAC: 30 mg.L^{-1}

Os melhores resultados com o uso de Sulfato de Alumínio ocorreram ao utilizar valores de pH acima de 7,0 (Figura 24), que favoreceram a formação de hidróxidos e, conseqüentemente, proporcionaram a ação do mecanismo de varredura (AMIRTHARAJAH; MILLS, 1982). Com a utilização desse coagulante, o emprego do pH 8 resultou na menor turbidez residual (12 UNT) entre os níveis avaliados, com eficiência de remoção de 57%. Estes resultados são divergentes dos apresentados por Dotto et al. (2019), que reporta que as melhores condições para a atuação do Sulfato de Alumínio, ocorrem na faixa de pH entre 5 e 6, e atribuíram esses resultados às partículas carregadas negativamente presentes na água. A principal diferença entre os resultados obtidos se dá pelo trabalho de Dotto et al. (2019) utilizar uma amostra de água de turbidez $66,8 \text{ UNT}$ e uma concentração de Sulfato de Alumínio de 1000 mg.L^{-1} , enquanto o presente trabalho utilizou amostra com turbidez inicial de 30 UNT e concentração de 30 mg.L^{-1} .

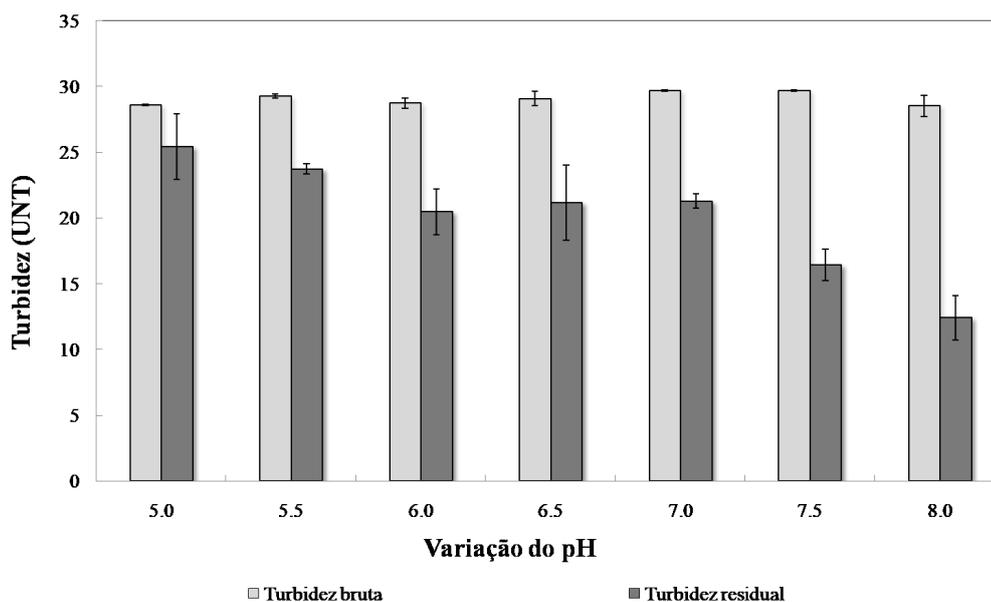


FIGURA 24 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na redução de turbidez. Concentração de Sulfato de Alumínio: 30 mg.L^{-1}

Nos ensaios que utilizaram o Polímero Orgânico, as maiores eficiências de remoção de turbidez (30%) foram obtidas com pH 7,5 (turbidez residual de 13 UNT). O efeito observado na Figura 25, com a utilização desse polímero, foi o aumento da eficiência de remoção de turbidez, com a elevação do pH até valores da ordem de 7,5. Para valores de pH acima de 8, foi observado um aumento nos valores de turbidez residual, provavelmente em função de uma reversão de cargas no sistema particulado (YANG, Y. et al., 2019). Os resultados obtidos neste trabalho foram consistentes com os apresentados por outros autores com relação a melhor faixa de pH, no uso de coagulantes orgânicos para tratamento de água bruta, nos quais foram obtidas eficiências acima de 80% com o emprego de valores de pH entre 7–8 (SÁNCHEZ-MARTIN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2010; SALEEM; BACHMANN, 2019). Entretanto, com relação à eficiência de remoção de turbidez, o presente trabalho apresentou uma eficiência menor que a reportada nos referidos trabalhos.

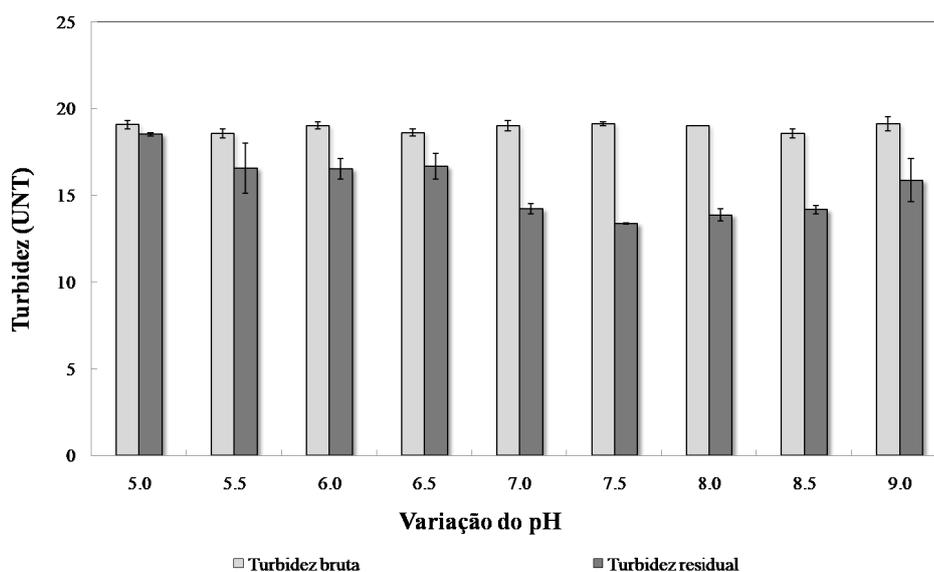


FIGURA 25 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na redução de turbidez. Concentração de Polímero Orgânico: 25 mg.L^{-1}

Os resultados obtidos com os ensaios de variação do pH mostram ser significativamente diferentes entre os níveis ao variar o coagulantes, com valores de *p-value* (PAC:0,01; Sulfato de Alumínio: 0,00; Polímero orgânico: 0,00) menores que o nível de significância (0,05) adotado. Segundo Zhe Liu et al. (2019) o PAC apresenta comportamento distinto nos mecanismos de remoção de partículas, quando comparado aos outros sais de alumínio. Segundo Silva, Cadorin e Rubio (2010) nos ensaios de variação do pH, foi possível observar que as espécies de Al (PAC e Sulfato de alumínio) reagem de forma diferentes, por isso a diferença de eficiência e valor do pH otimizado. No presente trabalho, os valores de pH que apresentaram os melhores resultados em termos de turbidez residual da água tratada e de eficiência de redução de turbidez (pH 6,5 para o PAC, pH 8,0 para o Sulfato de Alumínio e pH 7,5 para o Polímero Orgânico), foram fixados para cada reagente e utilizados para a condução dos demais ensaios de tratamento FQ. O efeito do pH, em termos comparativos, para estes três coagulantes, são mostrados na Figura 26.

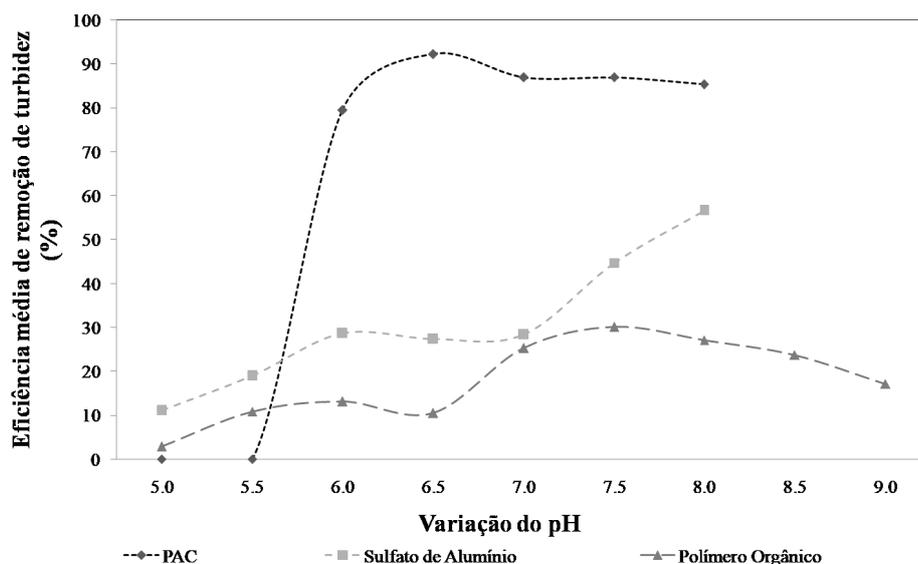


FIGURA 26 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito do pH na eficiência de redução de turbidez com o uso de diferentes coagulantes. Concentração de Sulfato de Alumínio: 30 mg.L^{-1} ; Concentração de PAC: 30 mg.L^{-1} . Concentração de Polímero Orgânico: 25 mg.L^{-1}

5.2.2 Efeito da concentração de coagulantes na clarificação da água bruta

Os resultados dos ensaios de clarificação da água bruta em que foram utilizadas diferentes concentrações de coagulantes, em valores fixos (otimizados) de pH, são mostrados na Tabela 12 e nas Figuras 27 a 29. Os resultados obtidos com esses ensaios mostram ser significativamente diferentes, entre os níveis de variação de concentração de coagulante, resultando valores de *p-value* (PAC:0,00; Sulfato de Alumínio: 0,00; Polímero orgânico: 0,00) menores que o valor de significância (0,05) adotado.

TABELA 12 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes coagulantes. Efeito da concentração do coagulante na redução de turbidez. PAC: pH 6,5; Sulfato de Alumínio: pH 8,0; Polímero Orgânico: pH 6,5

Coagulante	Concentração (mg.L ⁻¹)	Turbidez Bruta (UNT) (DP)	Turbidez Residual (UNT) (DP)	EF (%) (DP)
PAC	15	23 (± 0,6)	9 (± 0,8)	59 (± 3,8)
	20	23 (± 0,4)	5 (± 0,5)	80 (± 2,1)
	25	23 (± 0,2)	4 (± 2,0)	81 (± 8,7)
	30	23 (± 0,4)	5 (± 1,4)	80 (± 6,3)
	35	23 (± 0,5)	3 (± 0,1)	88 (± 0,5)
	40	24 (± 0,1)	4 (± 1,0)	84 (± 4,3)
Sulfato de Alumínio	15	23 (± 0,2)	7 (± 1,0)	69 (± 4,5)
	20	24 (± 0,1)	9 (± 1,8)	62 (± 7,5)
	25	23 (± 0,2)	9 (± 0,6)	61 (± 2,5)
	30	23 (± 0,6)	9 (± 1,1)	59 (± 4,9)
	35	24 (± 0,1)	10 (± 1,2)	58 (± 5,3)
	40	23 (± 0,3)	11 (± 0,6)	53 (± 2,9)
Polímero Orgânico	25	19 (± 0,0)	16 (± 2,0)	20 (± 10,3)
	35	19 (± 0,4)	11 (± 1,3)	40 (± 7,3)
	40	19 (± 0,1)	12 (± 0,3)	38 (± 1,6)
	45	19 (± 0,0)	9 (± 0,1)	52 (± 0,7)
	50	19 (± 0,1)	11 (± 0,6)	44 (± 3,1)
	55	20 (± 0,1)	11 (± 0,6)	42 (± 3,3)

Legenda: EF: eficiência de remoção; DP: desvio padrão

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

Nos ensaios com utilização de Sulfato de Alumínio (Figura 27), pode-se observar que o aumento da concentração de reagente resultou no aumento de turbidez residual, provavelmente devido a uma reversão de cargas do sistema coloidal. Estes resultados são divergentes aos obtidos por He et al. (2019), que reportou que o aumento da concentração de sulfato de alumínio para valores acima de 20 mg.L⁻¹ resultou na reversão as cargas das partículas (-11,2 mV a -4,2 mV) e favoreceu a atuação do mecanismo de varredura. No presente estudo, a concentração otimizada de sulfato de alumínio para a clarificação da água bruta foi de 15 mg.L⁻¹, tendo sido obtida uma turbidez residual de 7 UNT.

Os melhores resultados obtidos com o uso de PAC (Figura 28), foram com concentrações entre 20 e 40 mg.L⁻¹, sendo esta uma faixa de concentração bastante utilizada na clarificação de água bruta com este reagente (XUE et al., 2019; ZHAO

et al., 2011; DI BERNARDO; DANTAS, 2005). O menor valor de turbidez residual (3 UNT) foi observado com o uso de 35 mg.L^{-1} de PAC. A diferença entre as eficiências de remoção de turbidez com o uso do PAC e Sulfato de Alumínio, pode ter sido ocasionada por diversos fatores, visto que diferentes coagulantes provocam diferentes graus de desestabilização; quanto maior a valência do contra-íon, maior será o grau de desestabilização e menor a a concentração de dosagem necessária; e acredita-se que polímeros como o PAC são mais eficientes e menos sensíveis a variações de pH e temperatura durante o processo de tratamento Nowacka, Włodarczyk-Makuła e Macherzyński (2014), Jiang (2015) e Zin et al. (2015). E assim como no estudo de Silva, Cadorin e Rubio (2010) e Yuheng et al. (2011), foi observado que os resultados dos ensaios com a adição de PAC foram melhores aos resultados utilizando sulfato de alumínio em seus respectivos intervalos de dosagem.

Com relação aos ensaios com Polímero Orgânico (Figura 29), as melhores condições de tratamento foram aquelas a partir de 35 mg.L^{-1} , sendo que a menor turbidez residual (9 UNT) foi observada com o emprego de 45 mg.L^{-1} de Polímero. Em valores de concentração mais elevados (a partir de 50 mg.L^{-1}), a turbidez residual teve uma tendência de aumento — e estes resultados são consistentes com o estudo de Hameed et al. (2016). Desta forma, a utilização do Polímero Orgânico como coagulante não resultou em um desempenho satisfatório na redução de turbidez, na medida em que os valores mais baixos de turbidez residual observados com o polímero orgânico foram superiores aos valores de turbidez residual obtidos nos ensaios otimizados que utilizaram o coagulante PAC e Sulfato de Alumínio. Segundo Dayarathne et al. (2020), a utilização de polímeros orgânicos apresenta melhores resultados ao ser utilizado como agente floculante, onde promove ligações com diferentes espécies em suspensão, ocasionando o aumento da eficiência da coagulação-floculação. Cabe salientar, que o presente estudo diverge dos resultados reportados por Saleem e Bachmann (2019), onde o uso de polímero orgânico apresentou uma remoção de turbidez equivalente à observada com o uso de coagulante a base a alumínio.

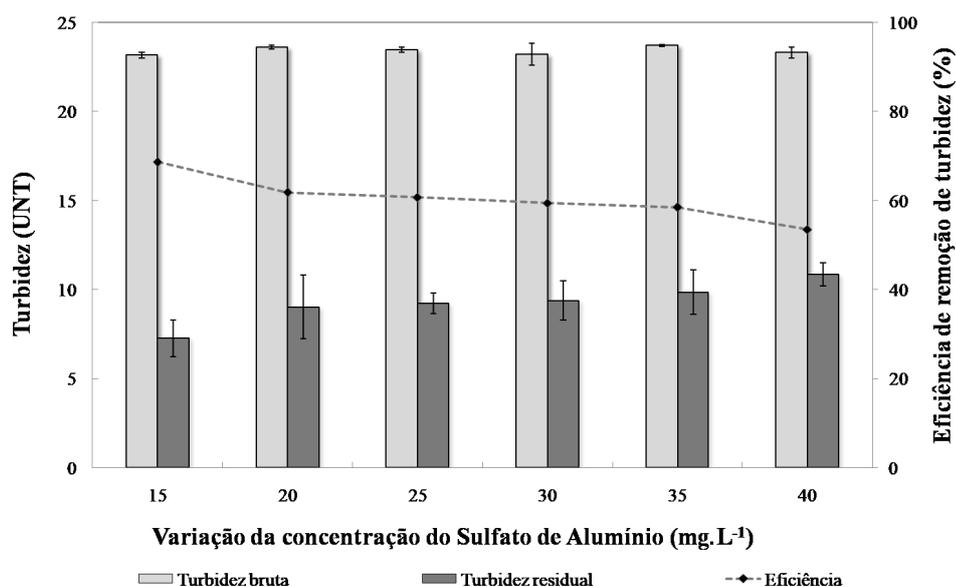


FIGURA 27 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Sulfato de Alumínio na redução de turbidez. pH: 8,0

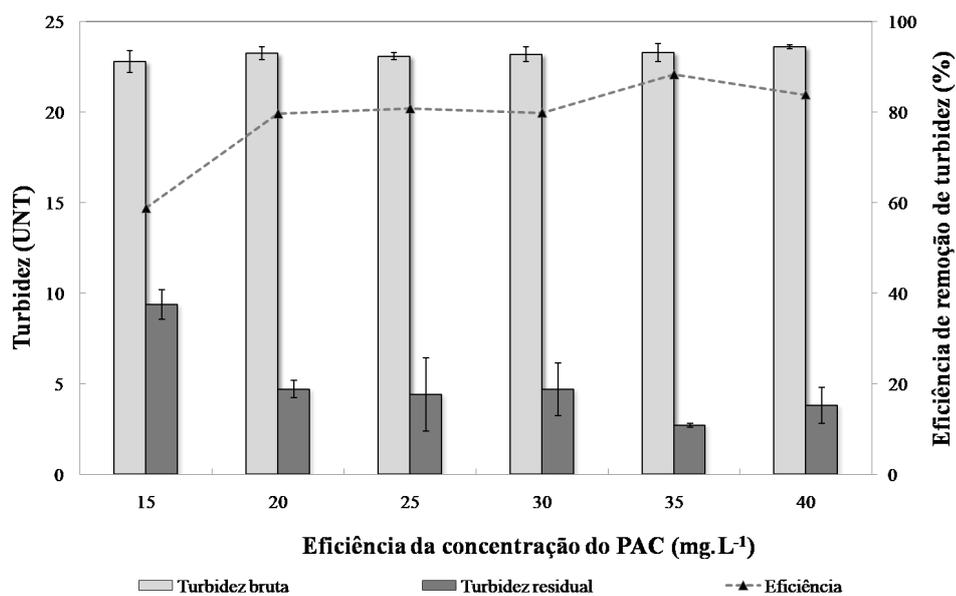


FIGURA 28 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do PAC na redução de turbidez. pH: 6,5

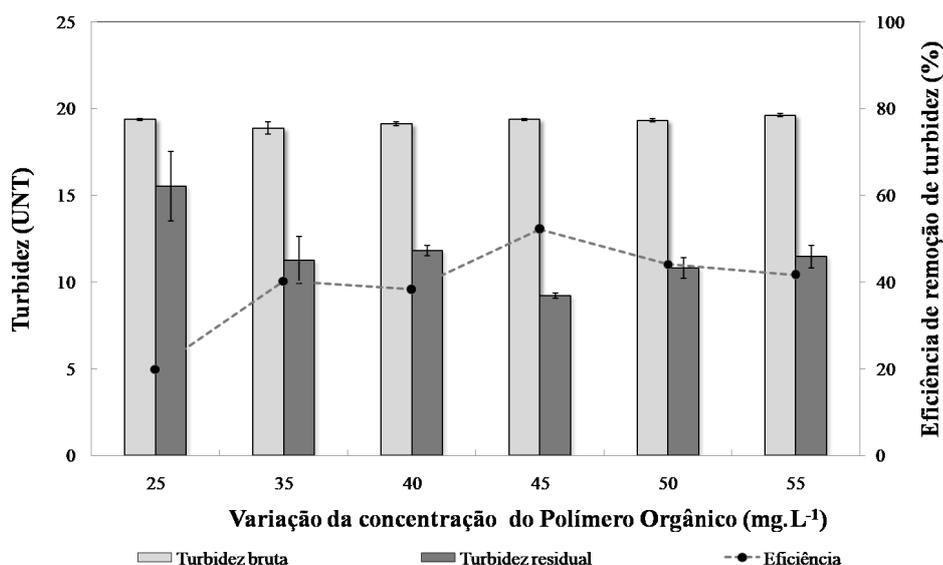


FIGURA 29 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Polímero Orgânico na redução de turbidez. pH: 6,5

A análise comparativa entre os três coagulantes utilizados indicou que os melhores resultados em termos de turbidez residual foram obtidos com o PAC em pH 6,5 e concentração de 35 mg.L⁻¹. De qualquer forma, ambos reagentes inorgânicos (PAC e Sulfato de Alumínio) demonstraram elevada eficiência no tratamento com a utilização de concentrações relativamente baixas (35 mg.L⁻¹ e 15 mg.L⁻¹, respectivamente), divergindo do estudo de Katrivesis et al. (2019), que reporta a necessidade de utilizar concentrações elevadas (até 100 mg.L⁻¹) para clarificação de água bruta proveniente de manancial superficial (turbidez entre 1–1000 UNT). De acordo com Jiao et al. (2015), os polímeros, como o PAC, obtêm melhores desempenhos de coagulação em comparação com coagulantes como o Sulfato de Alumínio, quando analisado a relação do coagulante com o peso molecular da matéria orgânica; Zhe Liu et al. (2019) atribui o efeito positivo do uso do PAC ao seu alto peso molecular, a sua atuação no exterior dos agregados e ao mecanismo de troca iônica e cisalhamento hidráulico — o que corrobora com os efeitos observados no presente trabalho. Em função destes resultados obtidos, o reagente PAC foi escolhido para a realização dos ensaios seguintes. A comparação e divergência dos resultados obtidos no presente estudo com aqueles reportados na literatura demonstra que o emprego do sal metálico a ser utilizado como coagulante é função das características e especificidades do sistema coloidal e da água bruta a ser clarificada, e, portanto, a escolha de coagulante deve sempre ser avaliada caso a caso.

Com relação a formação de lodo de processo decorrente da agregação e precipitação de partículas durante os ensaios supracitados, o emprego do Sulfato de Alumínio resultou em uma quantidade menos concentrada de lodo (Figura 30). Nos

ensaios de sedimentação realizados com o cone de *imhoff*, a média do volume sedimentado para este coagulante foi de 14 mL.L^{-1} , ao passo que o volume sedimentado com o uso de PAC foi de 77 mL.L^{-1} . Esses resultados são função da eficiência de agregação de coloides utilizando PAC e também da maior concentração de reagente empregada, e que conseqüentemente, aumentou a massa de sólidos precipitada na forma de lodo. Isto proporcionou a formação de flocos mais densos, que sedimentaram de forma mais pronunciada que os flocos que foram formados com o uso do Sulfato de Alumínio. Assim, em uma comparação visual, a camada de lodo formada pelo PAC aparentou maior estabilidade dos flocos formados e uma menor dispersão quando comparada com a camada formada pelo uso de Sulfato de Alumínio. Estas observações são divergentes aos resultados apresentados por He et al. (2019), Katrivesis et al. (2019) e Zhe Liu et al. (2019), que indicaram a formação de aglomerados de flocos maiores com o uso do Sulfato de Alumínio do que os flocos gerados pelo PAC. Todavia, Tang, Xiao e Wang (2015) e He et al. (2019), indicam que os flocos formados com PAC apresentam uma ligação mais forte por pontes químicas, corroborando com os resultados encontrados no presente estudo.

As divergências encontradas entre os resultados do presente trabalho e dos supracitados, podem ser em decorrência da composição química dos coagulantes, visto que são de diferentes fornecedores e, conseqüentemente, diferentes processos de síntese são empregados; da amostra de água (e turbidez), visto que no trabalho de He et al. (2019) foi utilizado uma amostra sintética com 96 UNT e no de Katrivesis et al. (2019), amostra de água superficial com variação de 1 UNT a 1000 UNT; e outros fatores, como tempo de mistura no teste de jarros e tempo de sedimentação.

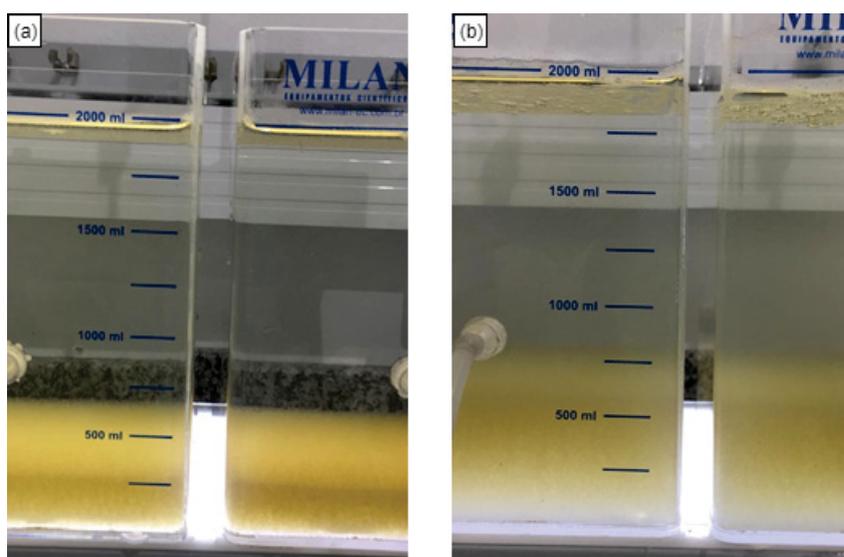


FIGURA 30 – Lodo formado no processo físico-químico seguido de sedimentação, com a utilização de PAC e Sulfato de Alumínio. Sulfato de Alumínio: pH 8,0; PAC: pH 6,5. (a) PAC (35 mg.L^{-1}); (b) Sulfato de Alumínio (15 mg.L^{-1})

5.2.3 Efeito do gradiente de velocidade na mistura rápida (Gmr) e mistura lenta (Gml) na clarificação da água bruta

Os ensaios de variação do Gmr apresentaram turbidez residual menor que 2 UNT em todos os níveis avaliados (125 s^{-1} a 700 s^{-1}). De acordo com os resultados mostrados na Tabela 13 e Figura 31, o Gmr que obteve a maior eficiência de redução de turbidez (93%, turbidez residual = 1,1 UNT) utilizando o coagulante PAC (pH 6,5), foi o de 125 s^{-1} . Comparativamente com outros estudos recentes sobre esta mesma aplicação, os presentes resultados indicam um menor nível de energia requerido para etapa de mistura rápida de coagulação. Ensaios realizados por Katrivesis et al. (2019) e Majed e Kapadia (2018), no tratamento de água superficial com variação de turbidez de 30–250 UNT, utilizaram valores de Gmr de 400 s^{-1} e 200 s^{-1} , respectivamente, para possibilitar a clarificação da água. O estudo realizado por He et al. (2019), indica que ao utilizar um gradiente elevado, como 600 s^{-1} , pode gerar ligações de longas cadeias de agregados, formando flocos maiores.

TABELA 13 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes gradientes de mistura rápida (Gmr). Efeito do Gmr na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L^{-1} ; pH: 6,5; Gml: 30 s^{-1}

	G (s^{-1})	Turbidez Bruta (UNT) (DP)	Turbidez Residual (UNT) (DP)	EF (%) (DP)
Gmr	125	16 ($\pm 0,1$)	1,1 ($\pm 0,0$)	93 ($\pm 0,3$)
	200	15 ($\pm 0,0$)	1,2 ($\pm 0,2$)	92 ($\pm 1,3$)
	500	15 ($\pm 0,1$)	1,3 ($\pm 0,1$)	91 ($\pm 0,5$)
	700	15 ($\pm 0,3$)	1,5 ($\pm 0,1$)	90 ($\pm 0,5$)

Legenda: G: gradiente; EF: eficiência de remoção; DP: desvio padrão
Nota: Ensaios realizados em duplicatas

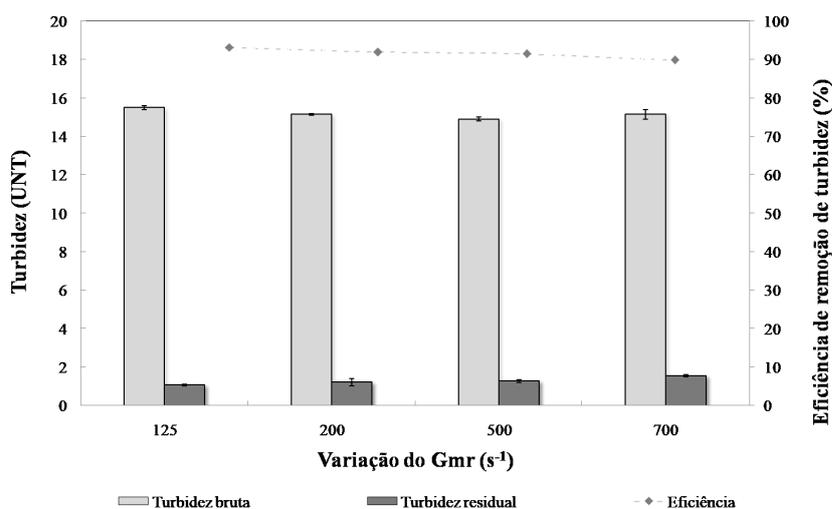


FIGURA 31 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes gradientes de mistura rápida. Efeito do Gmr na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; pH: 6,5; Gml: 30 s⁻¹

Para os ensaios de variação do Gml, foi fixado o Gmr otimizado de 125 s⁻¹, e o melhor resultado de redução de turbidez foi obtido com 30 s⁻¹ na mistura lenta (93%, turbidez residual = 1,1 UNT), conforme mostrado na Tabela 14 e Figura 32. Os resultados obtidos neste trabalho são consistentes com os valores reportados por Majed e Kapadia (2018) e Katrivesis et al. (2019), que reportaram a utilização de valores de Gml iguais a 30 s⁻¹ e 40 s⁻¹, respectivamente.

Segundo Libânio (2010), a eficiência da floculação está relacionada ao tempo de floculação e do gradiente de velocidade, entretanto, com os níveis avaliados no presente trabalho os resultados foram constantes. Todos os níveis de Gml utilizados resultaram em uma turbidez residual menor de 2 UNT, os quais atendem a eficiência esperada para essa etapa de tratamento recomendada pela USEPA (2011), para a clarificação de água bruta com turbidez superior a 10 UNT.

TABELA 14 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes gradientes de mistura lenta (Gml). Efeito do Gml na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; pH: 6,5; Gmr: 125 s⁻¹

	G (s ⁻¹)	Turbidez Bruta (UNT) (DP)	Turbidez Residual (UNT) (DP)	EF (%) (DP)
Gml	10	15 (± 0,6)	1,3 (± 0,2)	91 (± 1,6)
	30	15 (± 0,1)	1,1 (± 0,0)	93 (± 0,3)
	50	14 (± 0,3)	1,3 (± 0,2)	91 (± 1,7)
	70	15 (± 0,3)	1,6 (± 0,1)	89 (± 0,8)

Legenda: G: gradiente; EF: eficiência de remoção; DP: desvio padrão
Nota: Ensaios realizados em duplicatas

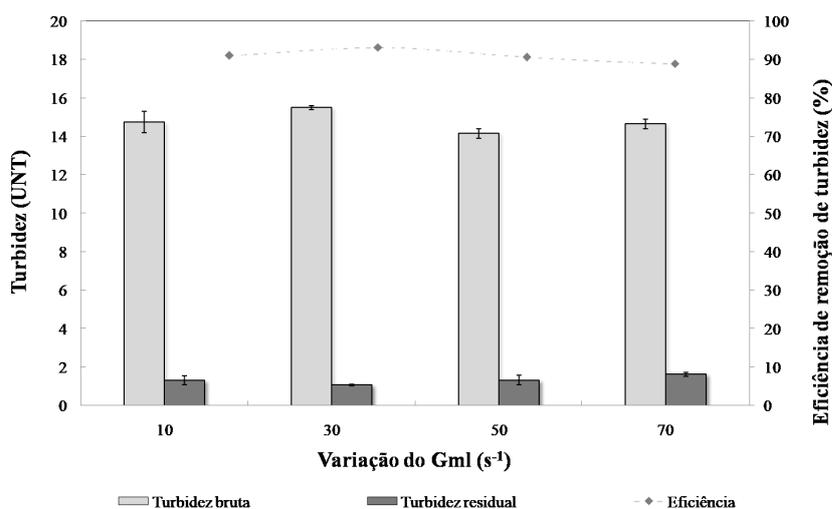


FIGURA 32 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes gradientes de mistura lenta (Gml). Efeito do Gml na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; pH: 6,5; Gmr: 125 s⁻¹

Os resultados obtidos com os ensaios de variação do Gmr e Gml mostram ser significativamente diferentes entre os níveis avaliados, com valores de *p-value* (Gmr: 0,00; Gml: 0,00) menores que o nível de significância de 0,05 adotado.

5.2.4 Efeito do uso e concentração de flocculantes na clarificação da água bruta

Os resultados do emprego de diferentes flocculantes na clarificação da água bruta são mostrados na Tabela 15. De acordo com esses resultados, a maior eficiência de redução de turbidez (98%, turbidez residual < 0,5 UNT) foi obtida com a aplicação dos Polímeros Aniônico e Catiônico, utilizando as concentrações de 0,5 mg.L⁻¹ e 1 mg.L⁻¹, respectivamente. Com o Polímero Orgânico, a concentração que apresentou uma maior eficiência na remoção de turbidez (93%, turbidez residual = 0,2 UNT) foi de 0,1 mg.L⁻¹. Os resultados obtidos com os ensaios de variação do polímero mostram ser significativamente diferentes entre os níveis avaliados (*p-value* PA: 0,00; PC: 0,00; PO: 0,00).

TABELA 15 – Coagulação-sedimentação da água bruta com diferentes flocculantes. Efeito da concentração do flocculante na eficiência de redução de turbidez. pH do meio: 6,5; Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; Gmr: 125 s⁻¹; Gml: 30 s⁻¹

Floculante	Concentração (mg.L ⁻¹)	Turbidez Bruta (UNT) (DP)	Turbidez Residual (UNT) (DP)	EF (%) (DP)
Polímero Aniônico	0,05	13 (± 0,3)	0,9 (± 0,0)	93 (± 0,9)
	0,10	12 (± 0,3)	0,7 (± 0,0)	94 (± 1,3)
	0,25	13 (± 0,1)	0,4 (± 0,1)	97 (± 0,0)
	0,50	28 (± 0,1)	0,5 (± 0,1)	98 (± 0,3)
	1,00	28 (± 0,1)	0,7 (± 0,1)	98 (± 0,5)
	1,50	28 (± 0,4)	0,8 (± 0,1)	97 (± 0,3)
Polímero Orgânico	0,05	28 (± 0,6)	4 (± 0,3)	84 (± 0,7)
	0,10	29 (± 0,0)	2 (± 0,2)	93 (± 0,4)
	0,25	29 (± 0,2)	2 (± 0,1)	93 (± 0,5)
	0,50	28 (± 0,6)	2 (± 0,1)	93 (± 0,3)
	1,00	28 (± 0,0)	3 (± 0,2)	90 (± 0,7)
	1,50	29 (± 0,3)	3 (± 0,1)	90 (± 0,5)
Polímero Catiônico	0,05	13 (± 0,1)	2 (± 0,1)	88 (± 0,4)
	0,10	12 (± 0,0)	2 (± 0,2)	86 (± 0,3)
	0,25	13 (± 0,1)	0,4 (± 0,0)	97 (± 0,4)
	0,50	15 (± 0,3)	0,5 (± 0,1)	97 (± 1,3)
	1,00	15 (± 0,6)	0,3 (± 0,0)	98 (± 0,1)
	1,50	15 (± 0,1)	0,4 (± 0,1)	98 (± 0,5)

Legenda: EF: eficiência de remoção; DP: desvio padrão

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

Os resultados obtidos com o uso do Polímero Aniônico demonstraram que a turbidez residual foi inferior a 1,0 UNT em todas as concentrações empregadas, com eficiências de remoção iguais ou superiores a 93% (Figura 33). Observou-se ainda uma relação do aumento da concentração aplicada (0,05–0,5 mg.L⁻¹) com o aumento da eficiência de remoção de turbidez (93% a 98%). Entretanto, ao utilizar uma concentração acima de 0,5 mg.L⁻¹, a turbidez residual aumenta com a dose de polímero, em função do efeito de repulsão (reversão de cargas) entre as partículas.

O uso do Polímero Catiônico (Figura 34) apresentou resultados similares ao polímero aniônico, com média de turbidez residual sempre ≤ 2 UNT e eficiência de remoção de turbidez ≥ 86%. Ainda, esse Polímero também apresentou uma relação direta entre o aumento da concentração aplicada (até 1 mg.L⁻¹) e a eficiência de remoção de turbidez. Nesse caso, há a hipótese da atuação da neutralização de

cargas, visto que nesse mecanismo a concentração dos sais metálicos é diretamente proporcional à concentração de coloides e à área superficial deles. A utilização de concentrações acima de 1 mg.L^{-1} resultou no aumento de turbidez residual, tendo sido excedida a proporção de concentração de sais do polímero em relação aos coloides presentes (YANG, Y. et al., 2019).

O emprego de Polímero Orgânico teve o desempenho menos satisfatório entre os três floculantes utilizados, com uma entrega de turbidez residual na faixa de 2 UNT a 4 UNT, e eficiência de remoção de 84% a 93% (Figura 35). O polímero orgânico apresentou um efeito similar ao polímero aniônico, ou seja, o aumento da concentração de $0,05\text{--}0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ resultou em menores valores de turbidez residual da amostra clarificada, e o aumento da dose para valores acima de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, resultou em um incremento nos valores de turbidez residual. O efeito do Polímero Orgânico pode ter relação com o efeito de neutralização das cargas que ocorre devido a sua natureza catiônica, que pode atuar na reversão da carga da partícula e em conjunto com a atuação do coagulante previamente aplicado, pode desestabilizar íons de mesma carga e atrair íons de carga contrária (YANG, Y. et al., 2019; HAMEED et al., 2016). Isto posto, até a concentração de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, a neutralização favoreceu a agregação dos flocos, e a partir dessa concentração, pode ter ocorrido a fragmentação dos flocos formados, ocasionando a elevação na turbidez residual.

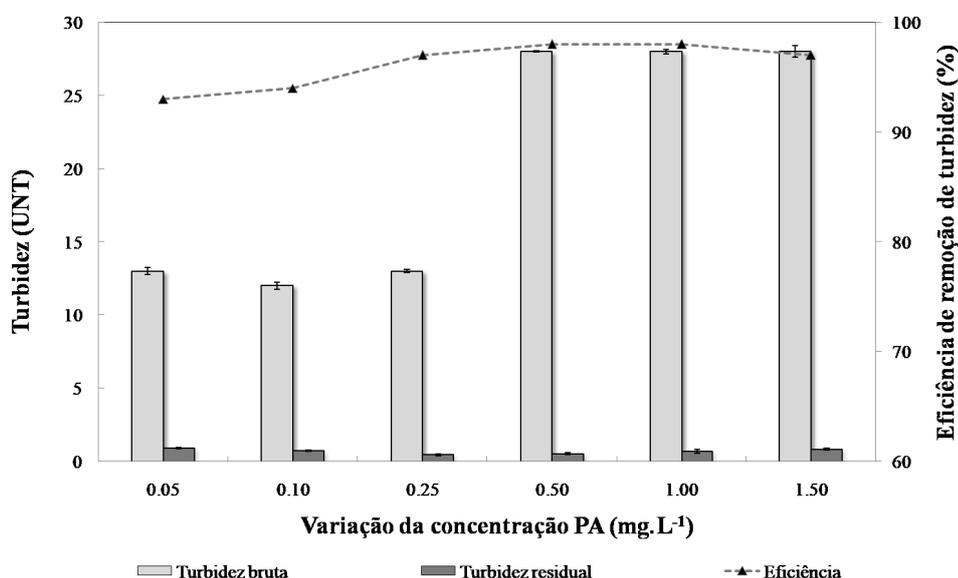


FIGURA 33 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Polímero Aniônico na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L^{-1} ; pH: 6,5; Gmr: 125 s^{-1} ; Gml: 30 s^{-1}

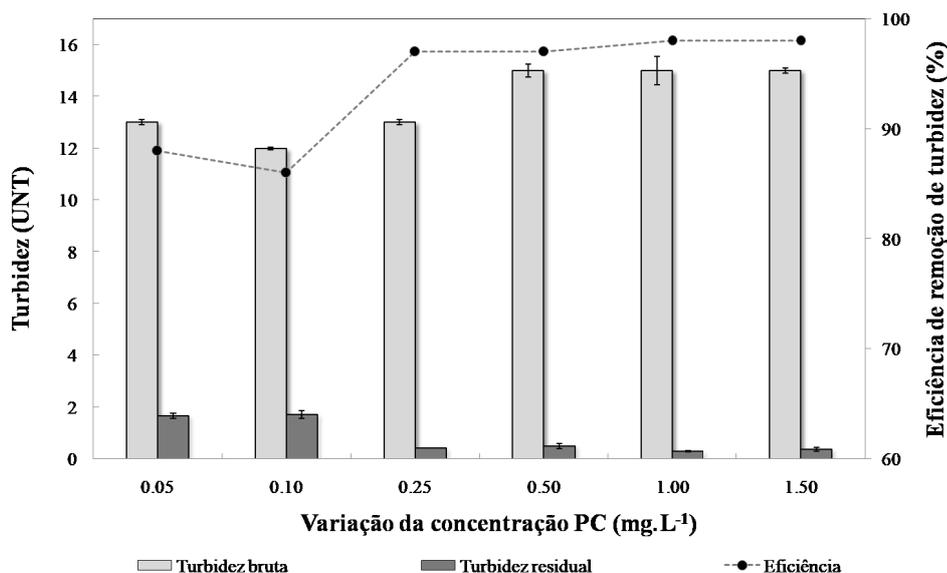


FIGURA 34 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Polímero Catiônico na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; pH: 6,5; Gmr: 125 s⁻¹; Gml: 30 s⁻¹

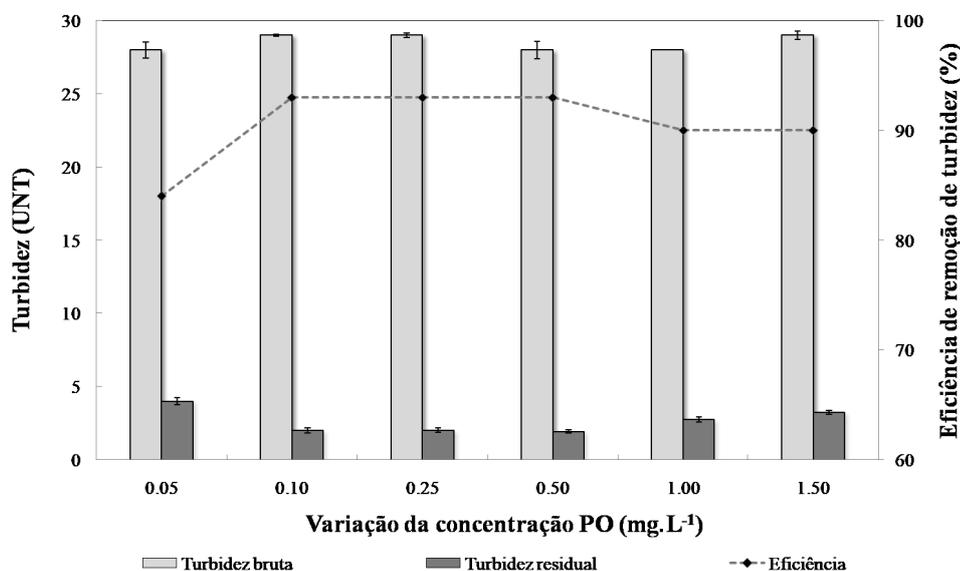


FIGURA 35 – Coagulação-sedimentação da água bruta. Efeito da concentração do Polímero Orgânico na redução de turbidez. Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; pH: 6,5; Gmr: 125 s⁻¹; Gml: 30 s⁻¹

Durante os ensaios de variação da concentração dos flocculantes, as características dos flocos e do lodo formado foram alteradas de acordo com o reagente utilizado e as concentrações aplicadas. Foi observado visualmente (Figura 36) que os flocos formados com a adição dos auxiliares de floculação foram de tamanhos maiores em relação ao uso isolado de coagulante. O tamanho dos flocos é considerado um

indicador da eficiência de remoção de turbidez, em função da taxa de sedimentação ser maior quando há uma maior aglomeração de flocos mais densos, do que flocos menores e de densidade semelhante (HE et al., 2019; LIU, Zhe et al., 2019; YUHENG et al., 2011). Entretanto, foi observada nos ensaios a aderência de alguns flocos menos densos nas paredes dos jarros e também a formação de sobrenadantes, devido à viscosidade dos polímeros. Em escala real (industrial), se o uso dos auxiliares de floculação apresentar o mesmo comportamento dos ensaios de jarros deste trabalho, pode ocorrer à aderência dos flocos de menor densidade nos filtros subsequentes ao tratamento (etapa seguinte a sedimentação), e aumentar a frequência de retrolavagens.

A camada de lodo formada nos ensaios que utilizaram o floculante possuía um aspecto compacto quando comparada ao lodo formado apenas com o uso de coagulante. Renault et al. (2009) discute essa característica do lodo com relação à composição do sal de alumínio, que gera um lodo difícil de tratar, devido à precipitação e concentração dos metais e de ligações resistentes entre os flocos formados. Jiang (2015), reporta que a força do floco é maior quando ele é formado pelo mecanismo de varredura, menor quando formado pela neutralização de cargas, e, por último na escala de força, pela floculação por pontes químicas. No presente trabalho, o lodo formado na coagulação aparentava uma consistência maior por ser formado, majoritariamente, pelo mecanismo de varredura, enquanto, que os floculantes podem ter levado ao mecanismo de neutralização de cargas ou pontes químicas e desestabilizado os flocos previamente formados pelo mecanismo de varredura na coagulação.



FIGURA 36 – Lodo formado no processo físico-químico seguido de sedimentação, com a utilização de Polímero Aniônico, orgânico e catiônico. (a) Polímero Catiônico: $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$; (b) Polímero Orgânico: $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$; Polímero Aniônico: $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$

5.3 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO

Um dos objetivos da etapa de avaliação da produção de ozônio foi o de estabelecer as condições ideais para a geração de uma concentração estável de gás. Segundo Kim et al. (2020), a subdosagem ou uma concentração excedente pode acarretar um processo de tratamento insuficiente do composto-alvo, ou da formação de subprodutos prejudiciais e custos desnecessários.

O pH médio inicial da solução KI, utilizada nos ensaios para o aborbulhamento (e quantificação) de gás, foi igual a 6,0, havendo um acréscimo até valores da ordem de pH 12 com o tempo de aborbulhamento (Tabela 16). O aumento no pH após a ozonização, pode favorecer a formação de radicais livres e elevar o potencial de oxidação na amostra. Esse efeito de aumento no pH, no estudo realizado por Kim et al. (2020) e Qadafi, Notodarmojo e Zevi (2020), acelerou o decaimento de ozônio, devido principalmente à reação de iniciação da decomposição de ozônio pelo radical hidroxila. Entretanto, no presente trabalho, o pH não apresentou uma relação direta com o aumento da concentração de ozônio, e, para todas as concentrações utilizadas, o pH final se manteve constante (Figura 37).

TABELA 16 – Produção de ozônio. Ozonização em solução KI (2%). Tempo de aborbulhamento: 10 min. Pressão no gerador de ozônio: 0,2 bar

Ensaio	$O_{3,prod}$ (DP) mg.L ⁻¹	pH inicial (DP)	pH final (DP)
1	3,8 (± 0,0)	6 (± 0,3)	11 (± 0,0)
2	4,8 (± 0,2)	7 (± 0,3)	12 (± 0,7)
3	6,0 (± 0,8)	6 (± 0,6)	12 (± 2,4)
4	7,7 (± 0,5)	7 (± 0,5)	12 (± 1,4)
5	11,4 (± 1,1)	6 (± 0,0)	12 (± 3,6)
Média	6,7 (± 2,6)	6 (± 0,4)	12 (± 0,1)

Legenda: DP: desvio padrão; $O_{3,prod}$: concentração de ozônio produzido
Nota: Ensaios realizados em duplicatas

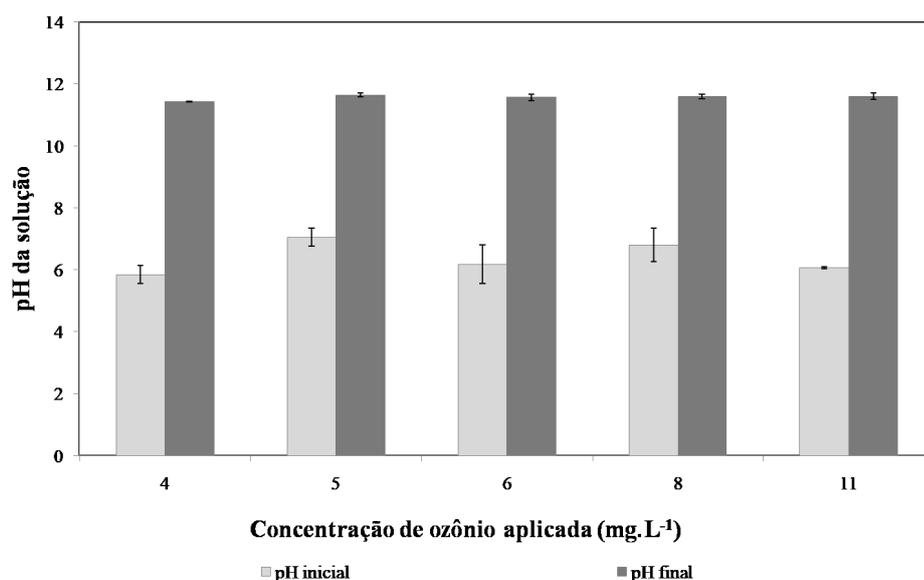


FIGURA 37 – Produção de ozônio. Efeito da ozonização no pH da solução KI (2%). Tempo de aborbulhamento: 10 min. Pressão no gerador de 0,2 bar. Configuração de fluxo de O₃ direcionado apenas para os frascos lavadores de gás

O tempo de aborbulhamento com ozônio induziu uma diminuição na temperatura final da solução KI, com diferença média de 4 °C entre a temperatura inicial e final, nas diferentes concentrações de ozônio aplicadas (Tabela 17). Essa diminuição da temperatura após a ozonização pode ser em decorrência de reação química endotérmica, explicada pela lei de Henry (LANGLAIS et al., 1991). Também foi possível observar que a temperatura final da amostra se manteve constante (Figura 38).

TABELA 17 – Produção de ozônio. Ozonização em solução KI (2%). Tempo de aborbulhamento: 10 min; Pressão no gerador de 0,4 bar

Ensaio	O _{3,prod} (DP) mg.L ⁻¹	Temp inicial (DP) °C	Temp final (DP) °C
1	0,4 (± 0,1)	21 (± 0,5)	19 (± 2,0)
2	0,8 (± 0,1)	23 (± 1,6)	20 (± 1,6)
3	1,2 (± 0,2)	22 (± 1,2)	16 (± 1,2)
4	1,6 (± 0,1)	22 (± 0,4)	17 (± 1,5)
Média	1,0 (± 0,4)	22 (± 0,8)	18 (± 1,4)

Legenda: DP: desvio padrão; O_{3,prod}: concentração de ozônio produzido; Temp: temperatura
Nota: Ensaios realizados em duplicatas

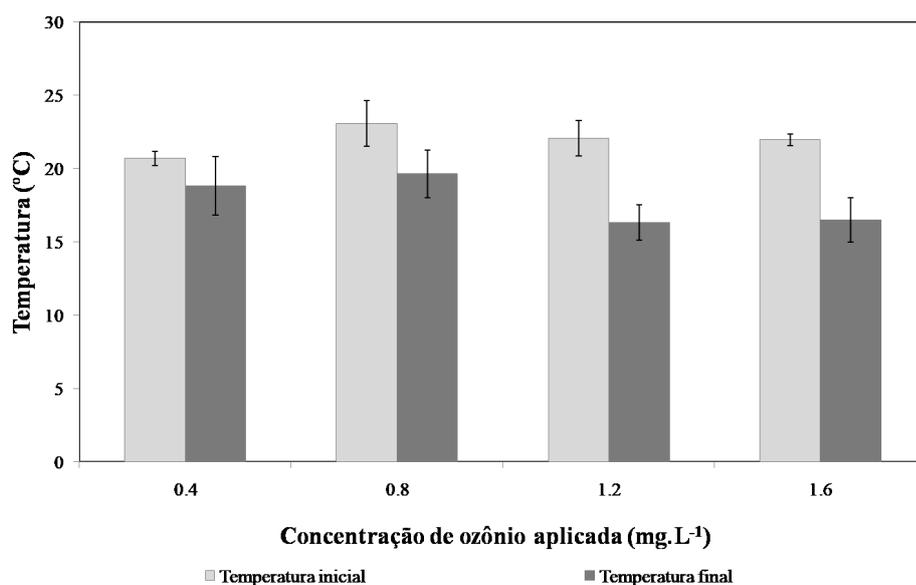


FIGURA 38 – Produção de ozônio. Efeito da ozonização na temperatura da solução KI (2%). Tempo de aborbulhamento: 10 min; Pressão no gerador de 0,4 bar. Configuração de fluxo de O₃ dividido entre barrilete e frascos lavadores de gás

Os resultados dos ensaios de produção de ozônio (Tabelas 16 e 17), indicam que há uma diferença na concentração produzida pelas duas diferentes configurações (pressões) empregadas. Os ensaios que resultaram em uma concentração produzida média de 1 mg.L⁻¹ (Tabela 17) foram realizados com um fluxo de gás dividido entre o barrilete e os frascos lavadores de gás (Figura 20, p. 55), enquanto os ensaios com a pressão de 0,2 bar, realizados na configuração com o fluxo direcionado apenas para os frascos lavadores de gás (Figura 20, p. 55), atingiram maior concentração de 6,7 mg.L⁻¹ (Tabela 16). Assim, foi possível observar que a modificação para o menor diâmetro da mangueira do fluxo gasoso resultou em um aumento e estabilização na concentração de ozônio produzida. O controle do fluxo de saída de gás do gerador influencia diretamente a produção de ozônio em função da diferença no tempo de contato do oxigênio com a lâmpada UV, para a decomposição das moléculas de O₂ e transformação em O₃. Isto posto, ao aumentar o tempo de contato com a lâmpada, foi possível aumentar a eficiência de produção de ozônio.

Durante a execução dos ensaios para estabelecer uma produção de ozônio estável, foi perceptível que a alteração apenas da pressão no gerador (0,2–1 bar) não resultou em variação da concentração produzida. Assim, a pressão de 0,4 bar foi escolhida para a continuidade dos ensaios de ozonização, visto que forneceu uma produção de ozônio mais estável e apresentou menor DP.

5.4 RESULTADOS DO ESTUDO DA OZONIZAÇÃO INTERMEDIÁRIA

Os resultados da medição da concentração de ozônio durante a ozonização intermediária (Tabela 18), indicam que os valores da concentração de $O_{3off-gas}$ aumentaram (de 1,5 a 1,8 vezes) com o tempo de aborbulhamento, para todos os valores de pH avaliados (4 a 10). Com isso, evidencia-se a estabilidade na produção de ozônio pelo gerador.

A variação da concentração de $O_{3off-gas}$ pode ser ocasionada tanto pelo pH do meio, na produção de radicais, quanto pelo consumo do ozônio, nas reações que ocorrem com os compostos presentes na amostra, visto que o ozônio pode atuar por diversos mecanismos (BELTRAN, 2003; JEKEL, 1998; QADAFI; NOTODARMOJO; ZEVI, 2020). Nos tempos de 5; 10 e 20 min, a produção de $O_{3off-gas}$ foi constante para todos os valores de pH em um mesmo tempo de aborbulhamento. Entretanto, com o emprego de um tempo maior (30 min), foram quantificadas concentrações mais elevadas de $O_{3off-gas}$, indicando que ao utilizar tempo maior de aborbulhamento uma gama maior de compostos já havia sido oxidada, ocasionando a elevação na concentração do $O_{3off-gas}$. Além disso, observou-se uma maior concentração de $O_{3off-gas}$ o com pH mais ácido, o que pode indicar que do pH neutro ao básico ocorreu um maior consumo de ozônio nas reações ocorridas para o mesmo tempo de aborbulhamento (30 min). Este efeito corrobora com a modelagem de decomposição do ozônio em água natural, realizada por Kim et al. (2020), no qual o consumo instantâneo do ozônio aumentou 0.12 mg.L^{-1} com a variação do pH de 7–9, de modo que o maior consumo de ozônio resulta em uma menor produção do $O_{3off-gas}$ (Figura 39).

TABELA 18 – Ozonização intermediária. Efeito do tempo de aborbulhamento e do pH na produção de $O_{3off-gas}$. Produção de ozônio: 1 mg.L^{-1}

T	pH	$O_{3off-gas}$ (DP)	T	pH	$O_{3off-gas}$ (DP)
min		mg.L^{-1}	min		mg.L^{-1}
5	4	1,0 ($\pm 0,2$)	20	4	2,8 ($\pm 0,2$)
	6	1,4 ($\pm 0,4$)		6	2,5 ($\pm 0,7$)
	7	1,0 ($\pm 0,1$)		7	2,6 ($\pm 0,1$)
	8	1,1 ($\pm 0,2$)		8	2,8 ($\pm 0,2$)
	10	1,0 ($\pm 0,1$)		10	3,5 ($\pm 1,0$)
10	4	2,2 ($\pm 0,9$)	30	4	5,3 ($\pm 0,9$)
	6	1,5 ($\pm 0,2$)		6	5,3 ($\pm 0,4$)
	7	1,7 ($\pm 0,1$)		7	4,1 ($\pm 0,8$)
	8	1,9 ($\pm 0,3$)		8	3,8 ($\pm 0,5$)
	10	1,5 ($\pm 0,1$)		10	4,3 ($\pm 0,1$)

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; DP: desvio padrão
Nota: Ensaio realizados em duplicatas

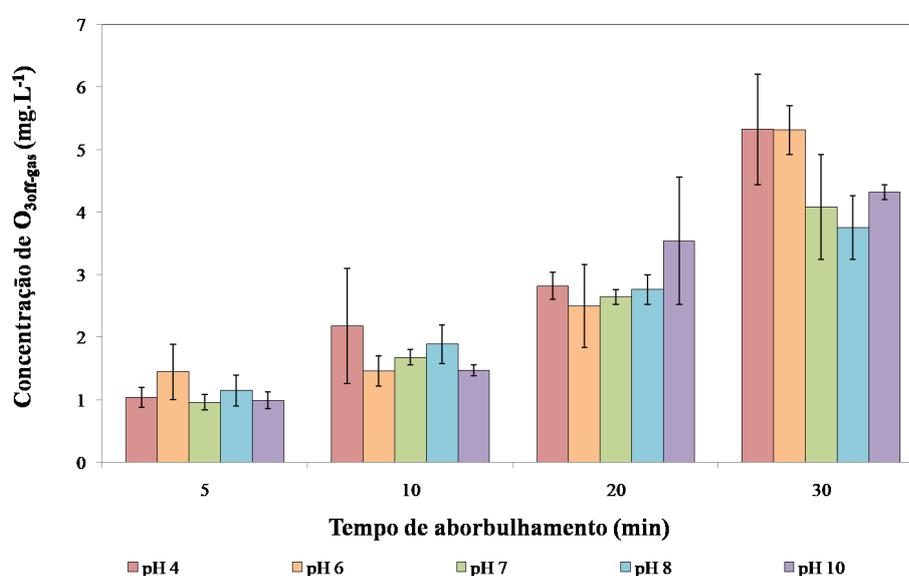


FIGURA 39 – Ozonização intermediária. Efeito do tempo de aborbulhamento e do pH na produção de $O_{3off-gas}$. Produção de ozônio: 1 mg.L^{-1}

Langlais et al. (1991) e Di Bernardo e Dantas (2005), relacionam a variação de temperatura com a aceleração na taxa de decomposição do ozônio e a redução da solubilidade, que afetam negativamente o processo de tratamento por ozonização. Devido à importância deste parâmetro, a temperatura foi monitorada durante os ensaios da ozonização intermediária, tendo sido constante (temperatura média inicial e final de 22°C) para todos os tempos de ozonização e valores de pH empregados (Tabela

19 e Figura 40). O Teste T de *Student* foi realizado para verificar a significância da variação de temperatura da amostra, tendo sido obtido *p-value* de 0,69, o qual foi superior ao nível de significância de 0,05 adotado no presente estudo, portanto, não houve diferença significativa entre os valores obtidos.

TABELA 19 – Ozonização intermediária. Efeito do tempo de aborbulhamento na temperatura. Produção de ozônio: 1 mg.L⁻¹

T	pH	Temp inicial (DP)	Temp final (DP)	Var.	T	pH	Temp inicial (DP)	Temp final (DP)	Var.
min		°C	°C	°C	min		°C	°C	°C
	4	21 (± 1,0)	22 (± 2,0)	1		4	24 (± 1,5)	24 (± 0,0)	1
	6	22 (± 1,5)	22 (± 2,0)	1		6	23 (± 1,0)	23 (± 0,0)	0
5	7	20 (± 0,5)	20 (± 0,0)	0	20	7	24 (± 0,0)	24 (± 0,0)	0
	8	23 (± 1,5)	24 (± 2,0)	1		8	23 (± 1,0)	24 (± 0,5)	1
	10	25 (± 1,5)	24 (± 2,0)	-1		10	22 (± 0,5)	24 (± 0,5)	2
	4	23 (± 1,5)	23 (± 2,0)	1		4	21 (± 1,0)	21 (± 0,5)	-1
	6	23 (± 2,0)	23 (± 2,0)	0		6	21 (± 1,0)	21 (± 1,5)	-1
10	7	24 (± 0,0)	24 (± 0,5)	-1	30	7	25 (± 0,5)	23 (± 0,0)	-2
	8	20 (± 2,0)	20 (± 1,0)	0		8	22 (± 0,5)	21 (± 1,5)	-1
	10	23 (± 0,5)	24 (± 1,0)	1		10	22 (± 0,5)	21 (± 2,0)	-1

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; Temp: temperatura; DP: desvio padrão; Var.: variação de temperatura

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

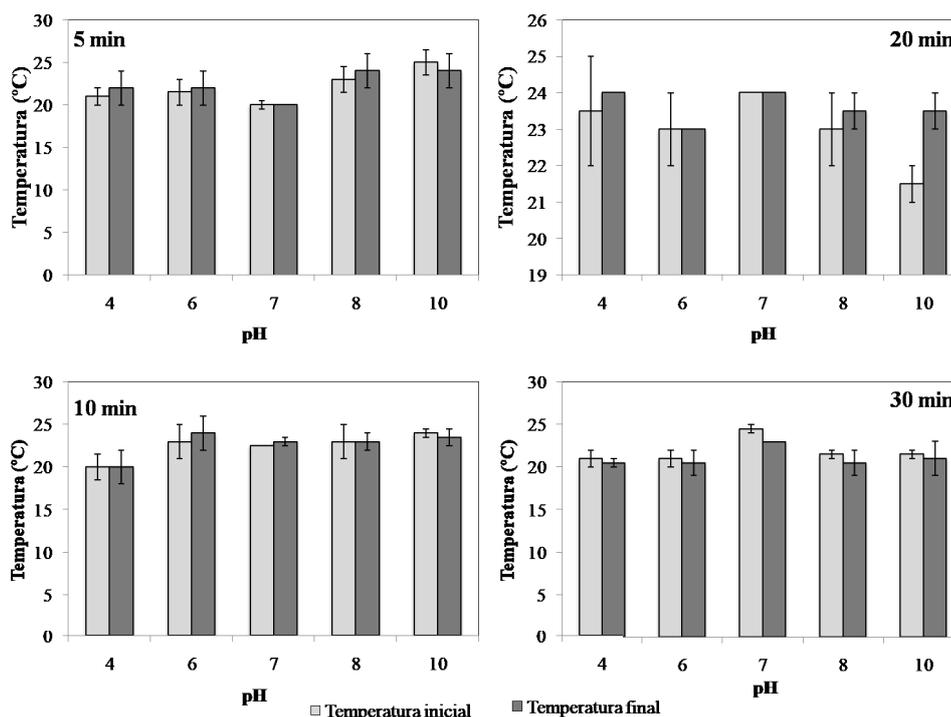


FIGURA 40 – Ozonização intermediária. Efeito do tempo de aborbulhamento na temperatura. Produção de ozônio: 1 mg.L^{-1}

5.4.1 Efeito da ozonização intermediária na remoção de turbidez e cor

Nos ensaios do efeito da ozonização intermediária, a turbidez média da amostra bruta foi igual a 26 UNT, e a amostra clarificada pelo tratamento FQ (PAC: 35 mg.L^{-1} ; pH 6,5), teve uma turbidez residual entre 2 e 3 UNT (88% a 92% de redução). A maioria dos ensaios do processo FQO, com produção de ozônio de 1 mg.L^{-1} , resultou em turbidez residual ≤ 2 UNT e em eficiências de remoção de turbidez de até 100% (Tabela 20). Visto que os resultados obtidos pelos tratamentos FQ e FQO tiveram pouca variação (Figura 41), o teste de análise estatística de T de *Student* foi realizado com os valores de turbidez residual, de modo a verificar se houve diferença estatística entre os resultados. Nesse caso, foi obtido o *p-value* de 0,81, sendo superior ao valor de significância utilizado (0,05) e indicando que os valores de turbidez residual não são significativamente diferentes. Diversos autores, como Mansouri et al. (2019), Graham e Loftin (2008), Camel e Bermond (1998), Jekel (1998), Hoigné (1998) e Stylianou et al. (2015), reportaram a ação de diferentes mecanismos de ozonização relacionadas com a variação do pH, característica da amostra, tempo de contato e concentração de ozônio aplicada. Alguns destes mecanismos podem causar a remoção de sólidos, como (i) a oxidação, que pode auxiliar na desestabilização e agregação das partículas; (ii) compostos inorgânicos, que podem ocasionar a precipitação de metais por oxidação ou hidrólise; (iii) a ruptura de ligações organometálicas por oxidação, que permite que Fe (III) e Mn (IV) possam atuar como coagulantes e favorecer a formação de

partículas maiores e estáveis através de um processo de oxidação-polimerização. Entretanto, como supracitado, a amostra clarificada do tratamento FQ apresentava baixa concentração de partículas que ocasionavam turbidez, e portanto, diminui a possibilidade de ocorrência de alguns mecanismos por não apresentar, por exemplo, compostos inorgânicos em concentração suficiente que ocasiono o mecanismo de precipitação de metais. Cumpre salientar que após o tratamento FQO não havia partículas visíveis a olho nu.

TABELA 20 – Redução de turbidez da água bruta comparativa entre os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1mg.L⁻¹; Turbidez da água bruta: 26 ±1,7 UNT

FQ		FQO		pH	T	FQ		FQO		pH	T
Turb (DP)	EF (DP)	Turb (DP)	EF (DP)			Turb (DP)	EF (DP)	Turb (DP)	EF (DP)		
UNT	%	UNT	%	min		UNT	%	UNT	%	min	
3 (±1)	90 (±2)	4 (±2)	84 (±8)	4	5	2 (±0)	92 (±0)	5 (±3)	81 (±12)	4	20
2 (±0)	92 (±0)	2 (±0)	92 (±0)	6		2 (±0)	92 (±0)	2 (±1)	94 (±2)	6	
3 (±0)	88 (±0)	2 (±0)	88 (±0)	7		3 (±0)	89 (±0)	2 (±0)	93 (±0)	7	
3 (±1)	90 (±2)	1 (±0)	96 (±0)	8		2 (±0)	92 (±0)	1 (±0)	96 (±0)	8	
3 (±1)	90 (±2)	2 (±0)	92 (±1)	10		3 (±1)	91 (±4)	3 (±1)	92 (±2)	10	
2 (±0)	92 (±0)	6 (±3)	77 (±12)	4		2 (±0)	92 (±0)	8 (±4)	71 (±14)	4	
2 (±0)	92 (±0)	2 (±1)	94 (±2)	6		2 (±0)	92 (±0)	3 (±1)	88 (±4)	6	
3 (±0)	88 (±0)	2 (±0)	92 (±0)	7		3 (±0)	88 (±0)	0 (±0)	100 (±0)	7	
2 (±0)	92 (±0)	1 (±0)	96 (±0)	8		2 (±0)	92 (±0)	2 (±1)	94 (±2)	8	
2 (±0)	91 (±1)	2 (±1)	94 (±2)	10		2 (±0)	92 (±0)	2 (±1)	92 (±4)	10	

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; Turb: turbidez; FQ: água tratada pelo processo físico-químico; FQO: água tratada pelo processo físico-químico seguido de ozonização; EF: eficiência de remoção; DP: desvio padrão

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

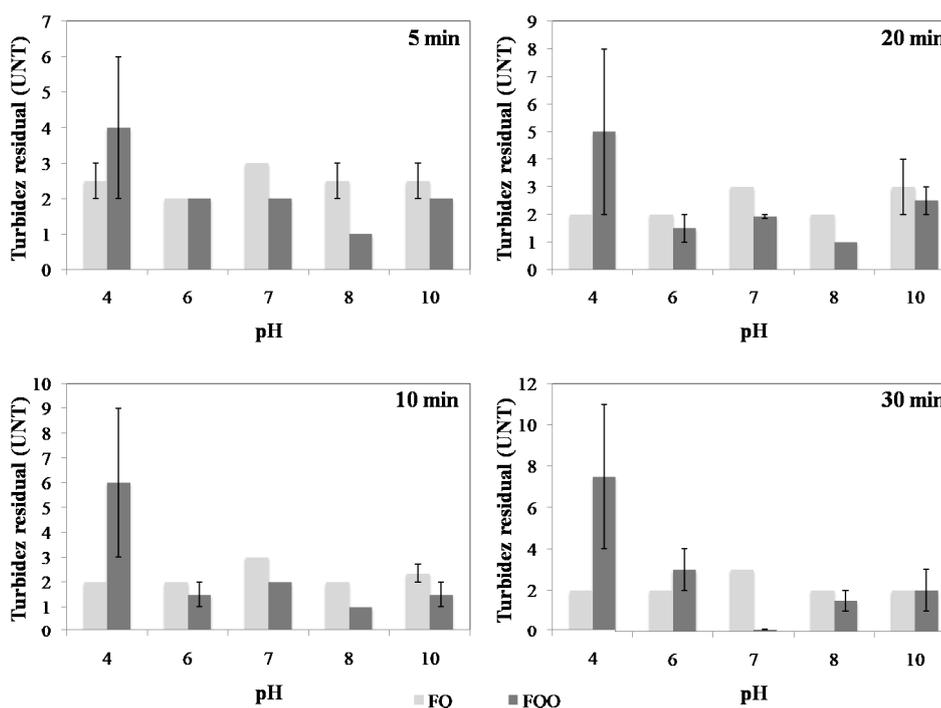


FIGURA 41 – Redução de turbidez da água bruta comparativa entre os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1 mg.L⁻¹; Turbidez da água bruta: 26 ± 1,7 UNT

Nestes ensaios de ozonização intermediária, a cor média da amostra bruta foi de 105 ± 2,8 mgPtCo/L, tendo sido reduzida a 24 mgPtCo/L com o tratamento FQ (74% de eficiência). Nos ensaios com o tratamento FQO foi possível atingir cor residual de 12 mgPtCo/L (eficiências de remoção de 71% a 89%), exceto no nível de pH 10 e tempo de 10 min (Tabela 21 e Figura 42).

Com o Teste T, foi obtido valor de *p-value* (0,03) inferior ao nível de significância (0,05), e portanto, houve diferença significativa entre os resultados de cor residual dos tratamentos FQ e FQO, sendo um indicativo da oxidação de matéria orgânica dissolvida pelo ozônio. Esses resultados são consistentes com os trabalhos de Becker e O'Melia (2001) e Kainulainen et al. (1995), que ao utilizarem a ozonização intermediária em pH 7–8, em conjunto com a filtração, obtiveram resultados na remoção de cor, além da diminuição de contagem de partículas suspensas da amostra filtrada. Com relação aos mecanismos envolvidos, alguns autores reportam que a primeira fase da oxidação ocorre principalmente pela ação do ozônio molecular, apesar de cinética mais lenta, sendo sucedida pelas reações com radicais. Entretanto, com o aumento do pH, as reações com os radicais ocorrem mais cedo no processo de oxidação (MANSOURI et al., 2019; VON GUNTEN, 2003; CAMEL; BERMOND, 1998). A atuação

do ozônio molecular prevalece sobre compostos aromáticos, matéria orgânica natural dissolvida e hidratos de carbono; enquanto a atuação por radical hidroxila envolve a oxidação de uma gama maior de compostos (VON GUNTEN, 2003; LIU; CHEN; JI, 2019). No presente trabalho, os melhores resultados foram obtidos com pH entre 7 e 8, onde há ação combinada do ozônio molecular e radical hidroxila, resultando na oxidação de uma maior quantidade de compostos causadores de cor. Também é possível que matéria orgânica dissolvida tenha sido oxidada pela diminuição do peso molecular dos compostos e atuação por despolimerização, ou seja, pela degradação da macromolécula em moléculas mais simples (LEFEBVRE; CROUE, 1995; CAMEL; BERMOND, 1998).

TABELA 21 – Remoção de cor da água bruta comparativa entre os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1mg.L⁻¹; Cor média da água bruta: 105 ± 2,8 mgPtCo/L

FQ		FQO		pH	T	FQ		FQO		pH	T
Cor (DP)	EF (DP)	Cor (DP)	EF (DP)			Cor (DP)	EF (DP)	Cor (DP)	EF (DP)		
mgPtCo.L ⁻¹	%	mgPtCo.L ⁻¹	%		min	mgPtCo.L ⁻¹	%	mgPtCo.L ⁻¹	%		min
26 (±6)	76 (±6)	28 (±3)	74 (±3)	4		26 (±7)	75 (±7)	18 (±3)	83 (±3)	4	
24 (±7)	77 (±7)	30 (±0)	71 (±1)	6		24 (±6)	77 (±6)	15 (±1)	86 (±1)	6	
30 (±2)	72 (±2)	26 (±2)	76 (±2)	7	5	28 (±0)	73 (±0)	27 (±1)	74 (±1)	7	20
27 (±7)	74 (±7)	25 (±8)	76 (±8)	8		27 (±5)	74 (±5)	12 (±0)	89 (±0)	8	
27 (±4)	74 (±4)	28 (±6)	74 (±6)	10		38 (±6)	67 (±7)	33 (±13)	72 (±12)	10	
27 (±6)	74 (±6)	29 (±3)	72 (±3)	4		29 (±3)	72 (±3)	22 (±12)	79 (±12)	4	
26 (±6)	75 (±6)	24 (±7)	76 (±7)	6		27 (±4)	75 (±4)	29 (±5)	73 (±5)	6	
34 (±5)	67 (±5)	21 (±3)	79 (±3)	7	10	30 (±2)	72 (±3)	17 (±6)	83 (±6)	7	30
25 (±7)	76 (±7)	23 (±8)	78 (±8)	8		26 (±4)	76 (±4)	31 (±4)	71 (±4)	8	
31 (±0)	70 (±1)	33 (±1)	68 (±1)	10		25 (±6)	76 (±6)	26 (±6)	76 (±6)	10	

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; FQ: água tratada pelo processo físico-químico; FQO: água tratada pelo processo físico-químico seguido de ozonização; EF: eficiência de remoção; DP: desvio padrão

Nota: Ensaio realizados em duplicatas

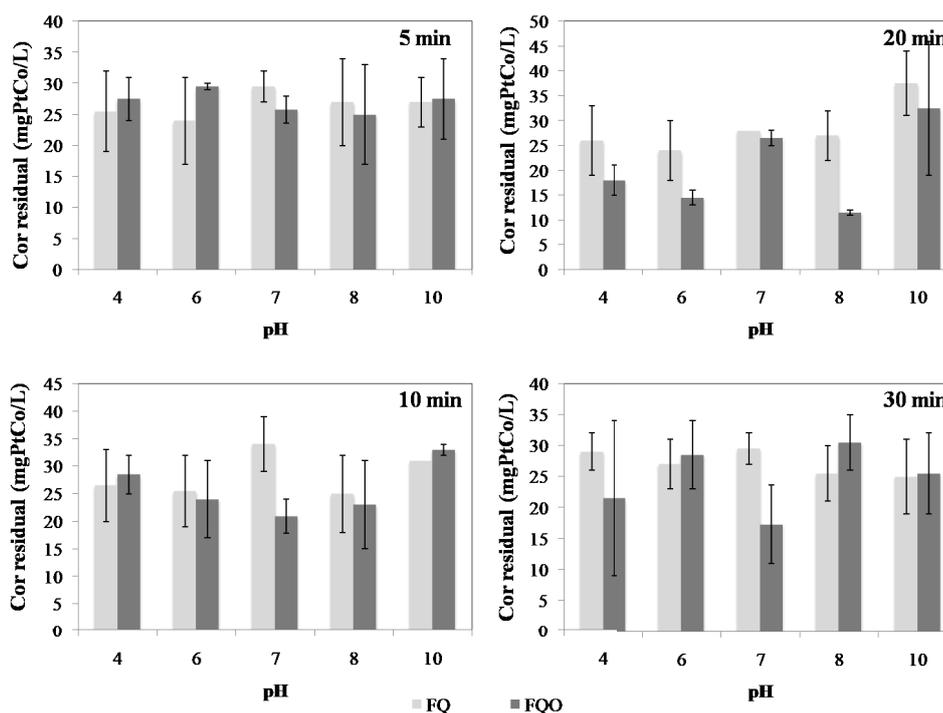


FIGURA 42 – Remoção de cor comparativa entre os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35mg.L⁻¹; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1mg.L⁻¹; Cor média da água bruta: 105 ± 2,8 mgPtCo/L

O oxigênio dissolvido da água bruta apresentou média de 1 mg.L⁻¹ (Tabela 22) encontrando-se abaixo do teor mínimo (2 mg.L⁻¹) preconizado pela CONAMA (2005) para manutenção da vida aquática aeróbia e do mínimo (4 mg.L⁻¹) necessário para sobrevivência de espécies de peixes (BRASIL, 2014). Essa é uma condição comumente observada em rios urbanos, que indica a contaminação da água bruta proveniente do Rio Iguaçu, e como está classificado como um rio de Classe III, os níveis de OD deveriam ser superiores a 4 mg.L⁻¹. Conforme alguns trabalhos na literatura como Tabla-Hernandez et al. (2020), o ozônio também poderia ser empregado nesse caso para a revitalização do manancial.

Com relação ao tratamento aplicado no presente trabalho, após o processo FQ foram obtidos valores de OD de até 8 mg.L⁻¹, provavelmente em decorrência da agitação na etapa de mistura rápida e lenta, e que proporciona uma oxigenação da matriz aquosa (Tabela 22). Após a ozonização, a concentração de OD foi elevada a valores da ordem de 10 mg.L⁻¹. Estes resultados são consistentes, visto que a corrente gasosa aborbulhada, além de ozônio, contém O₂, e que o O₃ também se decompõe em oxigênio, conforme apresentado nas equações 5.1 e 5.2 (GOTTSCHALK; LIBRA;

SAUPE, 2009; BADER; HOIGNÉ, 1981; VON GUNTEN, 2003).



TABELA 22 – Monitoramento do oxigênio dissolvido da água tratada com os processos FQ e FQO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo FQO. Temperatura média: 22°C; Concentração de PAC: 35 mg.L⁻¹; pH de coagulação do processo FQ: 6,5; Produção de ozônio: 1mg.L⁻¹; Turbidez da água bruta: 26 UNT; Concentração de oxigênio dissolvido da água bruta: 1 mg.L⁻¹

OD		pH	T	OD		pH	T
FQ	FQO			FQ	FQO		
mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹		min	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹		min
8	11	4		7	11	4	
8	12	6		7	11	6	
7	11	7	5	7	11	7	20
8	12	8		7	11	8	
8	12	10		4	6	10	
4	6	4		8	12	4	
4	6	6		8	12	6	
7	11	7	10	8	11	7	30
4	6	8		8	12	8	
4	6	10		8	12	10	

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; FQ: água tratada pelo processo físico-químico; FQO: água tratada pelo processo físico-químico seguido de ozonização; OD: oxigênio dissolvido

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

5.5 RESULTADOS DO ESTUDO DA PRÉ-OZONIZAÇÃO

5.5.1 Resultados da produção de $O_{3off-gas}$ na pré-ozonização

Os resultados da medição da concentração de ozônio nos ensaios de pré-ozonização (Tabela 23 e Figura 43) indicam que o aumento do tempo de aborbulhamento (5 min a 30 min) resultou no incremento da concentração do $O_{3off-gas}$ (1,6 a 1,9 vezes), em todos os valores de pH avaliados. Nestes ensaios, não foi observada influência do pH do meio na concentração de $O_{3off-gas}$, o que diverge de alguns relatos na literatura nos quais foi demonstrado o aumento do consumo de ozônio em matrizes aquosas com pH básico (HOIGNÉ, 1998; KIM et al., 2020).

TABELA 23 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento e do pH na produção de $O_{3\text{off-gas}}$. Produção de ozônio: 2 mg.L^{-1}

T	pH	$O_{3\text{off-gas}}$ (DP)	T	pH	$O_{3\text{off-gas}}$ (DP)
min		mg.L^{-1}	min		mg.L^{-1}
5	4	5,0 ($\pm 0,2$)	20	4	14,8 ($\pm 0,8$)
	6	6,4 ($\pm 0,3$)		6	15,2 ($\pm 0,5$)
	7	3,8 ($\pm 0,2$)		7	17,1 ($\pm 2,6$)
	8	5,6 ($\pm 0,3$)		8	11,7 ($\pm 0,7$)
	10	3,7 ($\pm 0,3$)		10	14,1 ($\pm 1,1$)
10	4	9,9 ($\pm 0,7$)	30	4	18,6 ($\pm 1,9$)
	6	9,1 ($\pm 0,2$)		6	28,0 ($\pm 1,9$)
	7	7,1 ($\pm 0,2$)		7	25,0 ($\pm 2,4$)
	8	9,9 ($\pm 0,1$)		8	25,5 ($\pm 1,9$)
	10	6,6 ($\pm 0,2$)		10	23,3 ($\pm 1,4$)

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; DP: desvio padrão
Nota: Ensaio realizados em duplicatas

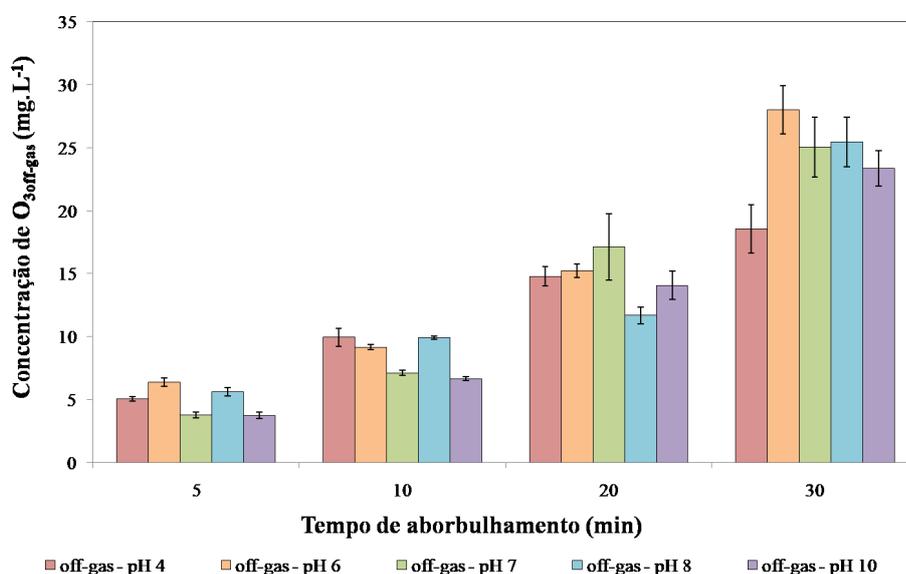


FIGURA 43 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento e do pH na produção de $O_{3\text{off-gas}}$. Produção de ozônio: 2 mg.L^{-1}

Nos resultados do processo OFQ apresentados na Tabela 24 e Figura 44, é possível observar que a temperatura apresentou uma variação de até $\pm 3^\circ\text{C}$. Ao verificar a significância entre variação de temperatura da amostra bruta e o tratamento OFQ, foi obtido *p-value* (0,00), inferior ao nível de significância (0,05) adotado no presente estudo. Dessa forma, houve diferença significativa entre os valores de variação de temperatura.

Diferentes efeitos de variação da temperatura com a dissolução de ozônio em soluções aquosas foram reportados na literatura, em vários casos como, Kim et al. (2020), Tian et al. (2020) e Von Gunten (2003). Neste contexto, é importante considerar uma possível influência desta variação de temperatura em relação ao tratamento da água bruta, visto que a temperatura da água é um fator que pode influenciar inúmeros parâmetros, como a demanda por coagulante (QADAFI; NOTODARMOJO; ZEVI, 2020; SILLANPÄÄ et al., 2018) e controle da produção de subprodutos da desinfecção (SUN et al., 2019). Águas brutas em baixa temperatura (3~17°C) podem dificultar o processo de remoção de partículas, por tornar as reações mais lentas e aumentar a taxa de cisalhamento dos flocos formados (ZHOU et al., 2012; ZHANG et al., 2018). Desta forma, apesar da significância nos valores de variação da temperatura, seria necessária uma variação maior do que a encontrada no presente estudo, para ocasionar uma alteração na concentração do coagulante ou outro efeito nos parâmetros analisados.

TABELA 24 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento na temperatura. Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

T	pH	PAC (DP)	Temp I (DP)	Temp F (DP)	Var.	T	pH	PAC (DP)	Temp I (DP)	Temp F (DP)	Var.
min		mg.L ⁻¹	°C	°C	°C	min		mg.L ⁻¹	°C	°C	°C
5	4	18 (± 2)	24 (± 0)	24 (± 0)	0	20	4	28 (± 3)	21 (± 0)	19 (± 0)	-3
	6	18 (± 2)	24 (± 0)	25 (± 0)	1		6	18 (± 2)	22 (± 1)	20 (± 1)	-3
	7	20 (± 2)	23 (± 0)	20 (± 0)	-3		7	18 (± 2)	22 (± 0)	21 (± 1)	-2
	8	20 (± 2)	26 (± 0)	26 (± 0)	1		8	27 (± 2)	20 (± 0)	17 (± 0)	-3
	10	20 (± 2)	22 (± 0)	20 (± 0)	-3		10	27 (± 2)	22 (± 0)	19 (± 0)	-3
10	4	36 (± 3)	26 (± 0)	24 (± 0)	-2	30	4	27 (± 2)	21 (± 0)	18 (± 1)	-2
	6	33 (± 3)	24 (± 0)	23 (± 0)	-1		6	30 (± 3)	26 (± 0)	24 (± 0)	-2
	7	20 (± 2)	21 (± 0)	19 (± 0)	-2		7	18 (± 2)	23 (± 0)	20 (± 1)	-2
	8	33 (± 3)	26 (± 0)	24 (± 0)	-1		8	30 (± 3)	26 (± 0)	24 (± 1)	-3
	10	28 (± 3)	23 (± 0)	20 (± 0)	-2		10	30 (± 3)	25 (± 0)	23 (± 1)	-2

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; PAC: concentração de coagulante aplicado; Temp I: temperatura inicial; Temp F: temperatura final; DP: desvio padrão; Var.: variação de temperatura

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

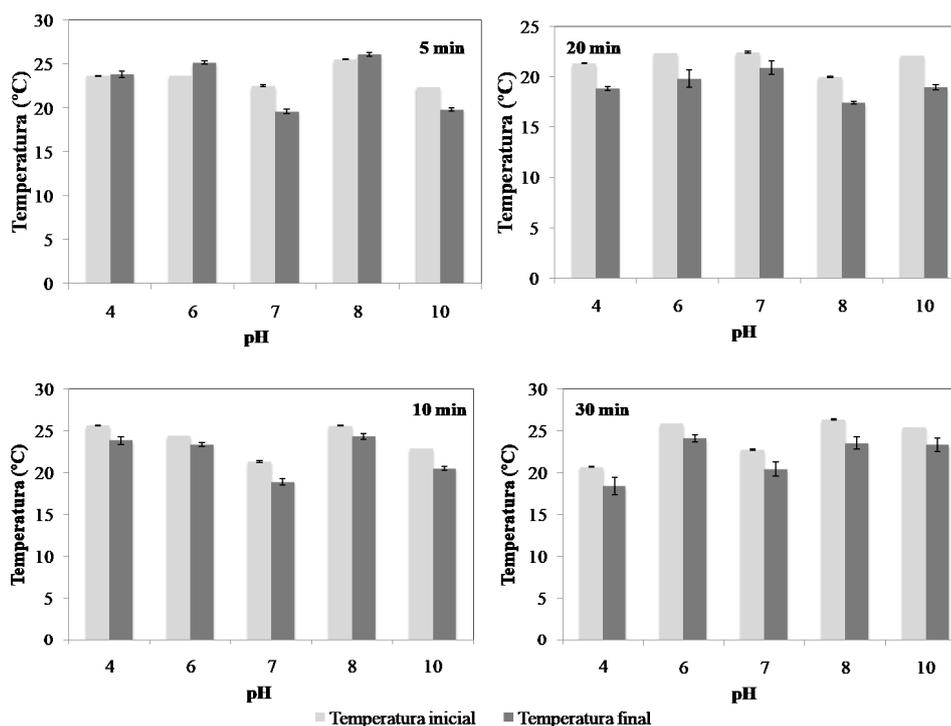


FIGURA 44 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento na temperatura. Produção de ozônio: 2 mg.L^{-1}

5.5.2 Efeito da pré-ozonização na remoção de turbidez e cor

Os resultados da Tabela 25 apresentam os valores de turbidez da água bruta e tratada pelo processo PO. Observa-se que a amostra de água bruta apresentou uma variação na turbidez entre 13 e 50 UNT (média de 30 UNT), sendo esta oscilação resultante das diferentes condições climáticas nos dias das amostragens.

O fluxograma dos ensaios de pré-ozonização com o tratamento PO permitiu observar o efeito da aplicação isolada do ozônio com concentração produzida de 2 mg.L^{-1} na amostra bruta, visto que este método é reportado na literatura por alterar a distribuição no tamanho das partículas da água bruta (JEKEL, 1998). Nas condições avaliadas de pH e tempo de aborbulhamento, o uso do ozônio de forma isolada no tratamento apresentou eficiência de remoção de turbidez de apenas 16%. Este resultado é similar ao apresentado por Braga et al. (2007) (redução de 80 para 69 UNT) e esta baixa eficiência pode ter sido ocasionada pela alta demanda de ozônio, entretanto, segundo Farvardin e Collins (1989) e Setareh et al. (2020), quando da utilização da pré-ozonização visando garantir a eficiência da coagulação na etapa subsequente, a concentração de ozônio aplicada não deve atender à demanda total da amostra bruta, assim garantirá a maior eficiência da integração do processo de ozonização com o tratamento físico-químico. Além disso, o Teste T de *Student* (*p-value* de 0,49), indicou que não houve diferença significativa entre os valores de remoção de turbidez com apenas o tratamento PO com relação aos valores de turbidez da amostra

de água bruta.

TABELA 25 – Pré-ozonização com o processo PO. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30min) na redução de turbidez. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

Água bruta	PO				Água bruta	PO			
Turb (DP)	Turb (DP)	EF (DP)	pH	T	Turb (DP)	Turb (DP)	EF (DP)	pH	T
UNT	UNT	%		min	UNT	%			min
22 (±1)	20 (±1)	8 (±7)	4		24 (±1)	27 (±2)	-	4	
24 (±1)	23 (±1)	3 (±4)	6		18 (±7)	15 (±5)	16 (±44)	6	
27 (±2)	28 (±2)	-	7	5	16 (±0)	14 (±0)	12 (± 2)	7	20
27 (±2)	27 (±1)	0 (±8)	8		38 (±2)	37 (± 2)	2 (±7)	8	
28 (±1)	30 (±2)	-	10		33 (±0)	31 (±1)	6 (± 2)	10	
39 (±0)	45 (±3)	-	4		36 (±1)	34 (± 2)	6 (±5)	4	
39 (±2)	41 (±1)	-	6		50 (±11)	51 (±9)	-	6	
31 (±1)	33 (±1)	-	7	10	13 (±1)	12 (±1)	11 (±9)	7	30
41 (±1)	43 (±1)	-	8		34 (±2)	34 (±2)	2 (±8)	8	
28 (±0)	25 (±1)	13 (±3)	10		32 (±0)	33 (±2)	-	10	

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; EF: eficiência de remoção; -: valores com eficiência de remoção negativa; PO: água tratada pelo processo de ozonização; DP: desvio padrão
Nota: Ensaios realizados em duplicatas

A Tabela 26 e Figura 45, mostram os resultados comparativos de turbidez residual obtida com os tratamentos FQ e OFQ, para as mesmas concentrações de PAC e valores de pH (4 a 10). O tratamento FQ resultou em valores de 2 a 9 UNT (eficiências de remoção entre 22% a 93%), tendo esta variação sido função principalmente dos diferentes valores de pH do meio e respectivos mecanismos descritos no item 5.2.1. Os resultados do tratamento OFQ, nas mesmas condições de processo, resultaram em eficiências de remoção de 70% a 97%, com turbidez residual variando entre 1 e 12 UNT. Com o uso do ozônio, para todas as condições avaliadas, com exceção ao pH 4 (20 min de aborbulhamento), foram obtidos melhores resultados em termos de turbidez residual, sendo que nos tempos de ozonização iguais ou acima de 10 min não houve diferença de eficiência com o emprego de diferentes valores de pH.

Com o Teste T, foi obtido valor de *p-value* (0,001) inferior ao nível de significância (0,05), e portanto, houve diferença significativa entre os resultados de turbidez residual dos tratamentos FQ e OFQ. A melhora na qualidade da água tratada apresentada nesse trabalho ao utilizar o processo OFQ, corrobora com o estudo realizado por Braga et al. (2007), em que a combinação do processo de pré-ozonização com aplicação de sulfato de alumínio conseguiu remoção de turbidez até 89%; e com o

realizado por Hai-long Liu et al. (2006), em que o processo OFQ (com coagulante PAC), reduziu a turbidez em até 92%. Uma das hipóteses para o efeito observado é a ação dos vários mecanismos de ozonização da água bruta que dependem principalmente das alterações no pH e das características e composição da água afluenta ao processo, como: a transformação das partículas de COD em hidrofóbicas e de médio peso molecular; mecanismos de troca elétrica, polimerização e “microfloculação” (HOIGNÉ, 1998; CAMEL; BERMOND, 1998; JEKEL, 1998; GRAHAM; LOFTIN, 2008; MANSOURI et al., 2019; STYLIANOU et al., 2015; SETAREH et al., 2020; YAN et al., 2007). No entanto, nos resultados apresentados por Hai-long Liu et al. (2006), a utilização da pré-ozonização e a coagulação com PAC resultou em um aumento da turbidez residual, quando comparado com a turbidez residual do tratamento sem a aplicação de ozônio. Os autores reportam que a especiação do coagulante apresenta uma relação direta com a eficiência de remoção de turbidez, favorecendo ou não o processo de clarificação.

TABELA 26 – Remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10). Turbidez média da água bruta: 30 ± 9 UNT; Temperatura média: 22°C ; Produção de ozônio: 2 mg.L^{-1} ; Tempos de aborbulhamento no processo OFQ: 5–30 min

PAC (DP)	pH	FQ		OFQ		T	PAC (DP)	pH	FQ		OFQ		T
		Turb (DP)	EF (DP)	Turb (DP)	EF (DP)				Turb (DP)	EF (DP)			
mg.L^{-1}		UNT	%	UNT	%	min	mg.L^{-1}		UNT	%	UNT	%	min
18(± 2)	4	17(± 0)	22(± 4)	5(± 2)	79(± 8)		26(± 3)	4	3(± 0)	88(± 0)	4(± 1)	83(± 5)	
18(± 2)	6	6(± 0)	75(± 1)	3(± 1)	89(± 3)		18(± 2)	6	4(± 0)	77(± 13)	2(± 0)	90(± 4)	
19(± 2)	7	3(± 0)	90(± 1)	2(± 1)	92(± 2)	5	19(± 2)	7	3(± 0)	81(± 0)	1(± 0)	96(± 1)	20
19(± 2)	8	2(± 0)	93(± 0)	2(± 0)	94(± 1)		27(± 2)	8	3(± 0)	93(± 0)	2(± 1)	96(± 1)	
20(± 2)	10	2(± 0)	93(± 0)	1(± 0)	95(± 1)		27(± 2)	10	13(± 0)	61(± 0)	3(± 0)	92(± 1)	
35(± 3)	4	5(± 0)	88(± 0)	2(± 2)	94(± 6)		27(± 2)	4	7(± 0)	81(± 0)	2(± 1)	95(± 2)	
31(± 3)	6	10(± 0)	75(± 1)	2(± 2)	94(± 6)		28(± 3)	6	8(± 0)	83(± 4)	1(± 0)	97(± 1)	
21(± 2)	7	3(± 0)	91(± 0)	2(± 0)	93(± 1)	10	19(± 2)	7	3(± 0)	78(± 2)	1(± 0)	95(± 3)	30
32(± 3)	8	19(± 0)	53(± 2)	12(± 7)	70(± 18)		29(± 3)	8	9(± 0)	73(± 2)	1(± 0)	96(± 1)	
28(± 3)	10	3(± 0)	91(± 0)	2(± 1)	93(± 2)		30(± 3)	10	11(± 0)	67(± 0)	1(± 0)	96(± 1)	

Legenda: PAC: concentração de coagulante aplicado; T: tempo de aborbulhamento; Turb: turbidez; EF: eficiência de remoção; FQ: água tratada pelo processo físico-químico; OFQ: água tratada pelo processo de ozonização seguido do físico-químico; DP: desvio padrão

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

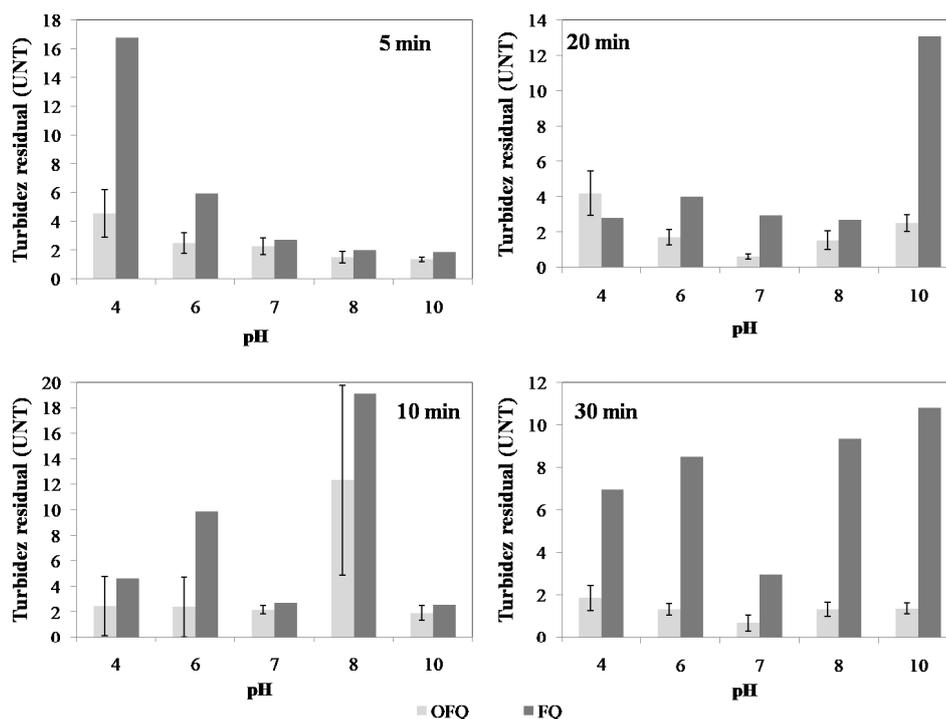


FIGURA 45 – Remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10). Turbidez média da água bruta: 30 ± 9 UNT; Temperatura média: 22°C ; Produção de ozônio: $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Diferentes tempos de aborbulhamento no processo OFQ: 5–30 min

Os resultados comparativos de remoção de cor da água bruta pelos tratamentos FQ, PO e OFQ, são mostrados na Tabela 27. É possível observar que, a ozonização isolada não foi suficiente para remover a cor da água bruta. Segundo Camel e Bermond (1998) e Setareh et al. (2020), o uso somente de ozônio resulta na desestabilização da MON, sendo necessária a presença de agente complexante, como cálcio. Corroborando, no estudo de Braga et al. (2007), com a aplicação da pré-ozonização de água bruta com $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a eficiência de remoção de cor foi somente de 5% (473 para 448 mgPtCo/L). Desta forma, no presente estudo confirmou-se a necessidade de utilização do processo FQ nesta aplicação. O resultado obtido com o Teste T (p -value 0,40) indica que não houve diferença significativa entre os valores de cor da água bruta e da cor residual com apenas a ozonização.

A avaliação comparativa entre os tratamentos FQ e OFQ demonstrou que, para as mesmas condições de processo, as maiores reduções de cor ocorreram com o emprego da pré-oxidação, e com o Teste T (p -value 0,00) inferior ao nível de significância indicando que houve diferença significativa entre os resultados de cor residual dos tratamentos FQ e OFQ. Desse modo, o tratamento OFQ propiciou um incremento na redução de cor presente na água bruta, com eficiências de até 97% (cor residual de 4 mgPtCo/L) nas melhores condições de processo. A pesquisa realizada por Kai Yang et al. (2017), na comparação da pré-ozonização com a pós-ozonização no tratamento de

água bruta, também demonstrou um aumento da remoção de compostos causadores de cor, com o emprego da pré-ozonização. Ainda, os resultados observados na Figura 46, demonstram que o aumento do tempo de aborbulhamento favoreceu a obtenção de melhores resultados. Esse aumento do tempo de ozonização e, conseqüentemente, da concentração de gás aplicada e do tempo para que as reações ocorram, possibilita que um maior número de composto-alvo seja oxidado, conforme o relato de diversos autores (BROSÉUS et al., 2009; VON GUNTEN, 2003; CAMEL; BERMOND, 1998).

Com relação ao pH do processo OFQ, é possível observar que na maioria das combinações de níveis, a utilização de pH próximo ao neutro, com atuação combinada de ozônio molecular e radical hidroxila, resultou na obtenção dos melhores resultados em termos de cor residual, corroborando com outros relatos da literatura em aplicações semelhantes (TIAN et al., 2020; CHEN et al., 2015; CAMEL; BERMOND, 1998; MANSOURI et al., 2019; HOIGNÉ, 1998). Apesar disso, é importante ressaltar que a influência do pH do meio pode estar relacionada a matriz aquosa — no estudo de Huang et al. (2020), por exemplo, os efeitos mais positivos foram obtidos com pH inferior a 5 e predominância do ozônio molecular.

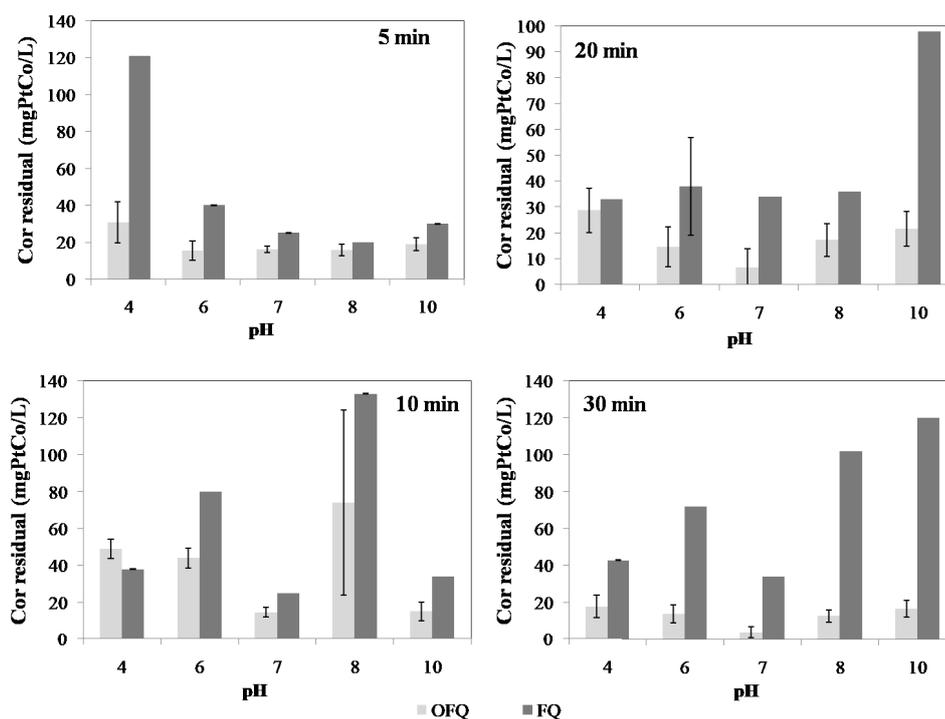


FIGURA 46 – Remoção de cor comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10). Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹; Diferentes tempos de aborbulhamento no processo PO e OFQ: 5–30 min

TABELA 27 – Remoção de cor comparativa entre os processos PO, OFQ e FQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10). Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹; Diferentes tempos de aborbulhamento nos processos PO e OFQ: 5–30 min

Água bruta Cor (DP)	PAC (DP)	FQ		PO		OFQ		pH	T
		Cor (DP)	EF (DP)	Cor (DP)	EF (DP)	Cor (DP)	EF (DP)		
mgPtCo.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mgPtCo.L ⁻¹	%	mgPtCo.L ⁻¹	%	mgPtCo.L ⁻¹	%		min
166(±7)	18(±2)	121(±0)	27(±3)	157(±10)	5(±7)	31(±11)	81(±7)	4	
181(±3)	18(±2)	40(±0)	78(±0)	190(±5)	-	16(±5)	91(±3)	6	
206(±6)	19(±2)	25(±0)	88(±0)	222(±9)	-	16(±2)	92(±1)	7	5
202(±9)	19(±2)	20(±0)	90(±0)	214(±9)	-	16(±3)	92(±2)	8	
206(±0)	20(±2)	30(±0)	85(±0)	235(±7)	-	19(±3)	91(±2)	10	
306(±2)	35(±3)	38(±0)	88(±0)	294(±14)	4(±5)	49(±5)	84(±2)	4	
282(±7)	31(±3)	80(±0)	72(±1)	311(±4)	-	44(±5)	84(±2)	6	
220(±1)	21(±2)	25(±0)	89(±0)	250(±9)	-	15(±2)	93(±1)	7	10
295(±10)	32(±3)	133(±0)	55(±2)	320(±8)	-	74(±50)	75(±17)	8	
288(±6)	28(±3)	34(±0)	88(±0)	238(±5)	17(±2)	15(±5)	95(±2)	10	
247(±9)	26(±3)	33(±0)	87(±0)	216(±18)	12(±8)	29(±9)	88(±4)	4	
179(±58)	18(±2)	38(±0)	79(±13)	154(±42)	14(±36)	15(±8)	92(±5)	6	
135(±2)	19(±2)	34(±0)	75(±0)	138(±2)	-	7(±7)	95(±5)	7	20
239(±2)	27(±2)	36(±0)	85(±0)	277(±6)	-	17(±6)	93(±3)	8	
236(±2)	27(±2)	98(±0)	59(±0)	217(±7)	8(±3)	22(±7)	91(±3)	10	
243(±7)	27(±2)	43(±0)	82(±1)	232(±14)	5(±6)	18(±6)	93(±3)	4	
333(±46)	28(±3)	72(±0)	78(±3)	372(±53)	-	14(±5)	96(±2)	6	
125(±15)	19(±2)	34(±0)	73(±3)	118(±10)	6(±14)	4(±3)	97(±2)	7	30
238(±18)	29(±3)	102(±0)	57(±3)	267(±16)	-	13(±3)	95(±1)	8	
271(±6)	30(±3)	120(±0)	56(±1)	270(±10)	1(±4)	17(±5)	94(±2)	10	

Legenda: T: tempo de aborbulhamento utilizado nos tratamentos PO e OFQ; PAC: concentração de coagulante aplicado; EF: eficiência de remoção; FQ: água tratada pelo processo físico-químico; PO: tratamento pré-ozonização; OFQ: água tratada pelo processo de ozonização seguido do físico-químico; DP: desvio padrão

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

Na Tabela 28, estão apresentadas as variações de oxigênio dissolvido durante os ensaios de pré-ozonização. A partir dos resultados obtidos, observa-se que o incremento na concentração de oxigênio dissolvido com os dois tratamentos avaliados foi similar em todas as condições, sem sofrer influência do pH e do tempo de aborbulhamento. A média do oxigênio dissolvido da água bruta era 1 mg.L⁻¹ e, após a pré-ozonização, foi aumentada para valores de até 14 mg.L⁻¹, de forma semelhante aos ensaios de ozonização intermediária e pelos referidos mecanismos.

TABELA 28 – Monitoramento do oxigênio dissolvido e condutividade com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) nos processos. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

T	pH	PAC	Oxigênio dissolvido			T	pH	PAC	Oxigênio dissolvido		
			Bruta	PO	OFQ				Bruta	PO	OFQ
min		mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	min		mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
5	4	20	1,2	12	-	20	4	31	0,3	13	12
	6	20	1,2	11	-		6	26	0,5	12	12
	7	22	1,1	12	11		7	20	0,7	12	12
	8	22	1,1	11	9		8	30	0,3	13	12
	10	22	1,1	12	11		10	30	2,4	13	12
10	4	40	0,4	11	10	30	4	30	2,4	14	13
	6	37	0,4	12	11		6	33	0,6	12	10
	7	22	1,1	12	11		7	20	0,7	12	12
	8	37	0,4	12	10		8	33	0,6	12	11
	10	31	0,3	12	11		10	33	0,6	12	11

Legenda: PAC: concentração de coagulante aplicado; T: tempo de aborbulhamento; PO: água tratada pelo processo de ozonização; OFQ: água tratada pelo processo de ozonização seguido do físico-químico

Nota: Ensaio realizados em duplicatas

Efeito do tempo de aborbulhamento no pH da água

Na Figura 47, estão apresentadas as variações de pH após a pré-ozonização. Foi possível observar dois comportamentos distintos, sendo eles: o aumento do pH, nos ensaios com pH inicial 6 e 7; e a redução do pH, nos ensaios com pH inicial 8 e 10. De modo geral, pode-se inferir que o pH da amostra após a ozonização tende a neutralidade, devido às trocas iônicas que ocorrem no meio líquido (GÜMÜŞ; AKBAL, 2017). Com isso, a variação do pH durante os tempos de ozonização permanecem, a partir dos valores iniciais, entre pH 4 e 8, mantendo-se dentro da faixa indicada para a melhor atuação do coagulante PAC (pH 6,5).

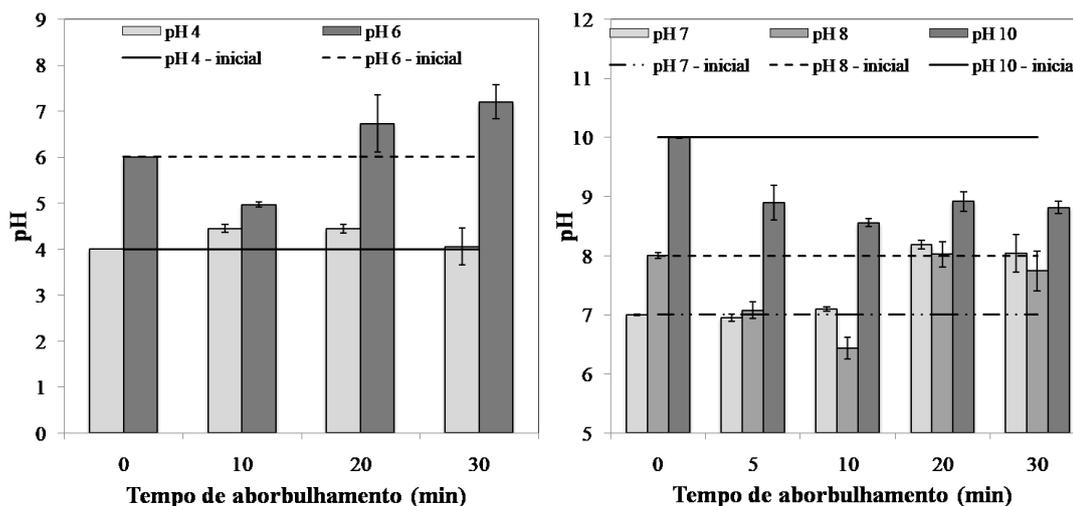


FIGURA 47 – Pré-ozonização. Efeito do tempo de aborbulhamento na variação do pH (pH inicial 4 a 10). Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

5.5.3 Efeito da pré-ozonização na redução da concentração de coagulante

Nas Tabelas do Apêndice A e Figuras 48 a 51, são mostrados os resultados em termos de turbidez e cor dos ensaios de pré-ozonização com redução da concentração de PAC utilizado pelo tratamento FQ. Nestes ensaios, a concentração de 100% corresponde ao valor otimizado da concentração de PAC para a respectiva característica (turbidez) da água bruta. A combinação de níveis da ozonização com redução de 10 e 20% na concentração otimizada do coagulante, não resultou em perda de eficiência de redução de turbidez e cor, ao comparar com o tratamento FQ e com as outras concentrações utilizadas no tratamento OFQ. Esse efeito corrobora com o estudo de Hoigné (1998), Graham e Loftin (2008) e Setareh et al. (2020), em que a pré-ozonização pode levar a diminuição da quantidade da matéria orgânica natural dissolvida e a redução na concentração de polímero catiônico sem diminuir a qualidade da água tratada; e com Braga et al. (2007), que reporta que ao utilizar a concentração de 1 mg.L⁻¹ na pré-ozonização, foi possível diminuir em duas vezes a concentração do coagulante (sulfato de alumínio) utilizado no tratamento físico-químico de água para abastecimento.

A análise do Teste T de *Student* indicou que apenas com o tempo de 30 min de aborbulhamento teve diferença significativa na remoção de turbidez entre os processos FQ e OFQ; e os tempos de 20 e 30 min apresentaram diferença significativa com a comparação da cor residual dos tratamentos FQ e OFQ.

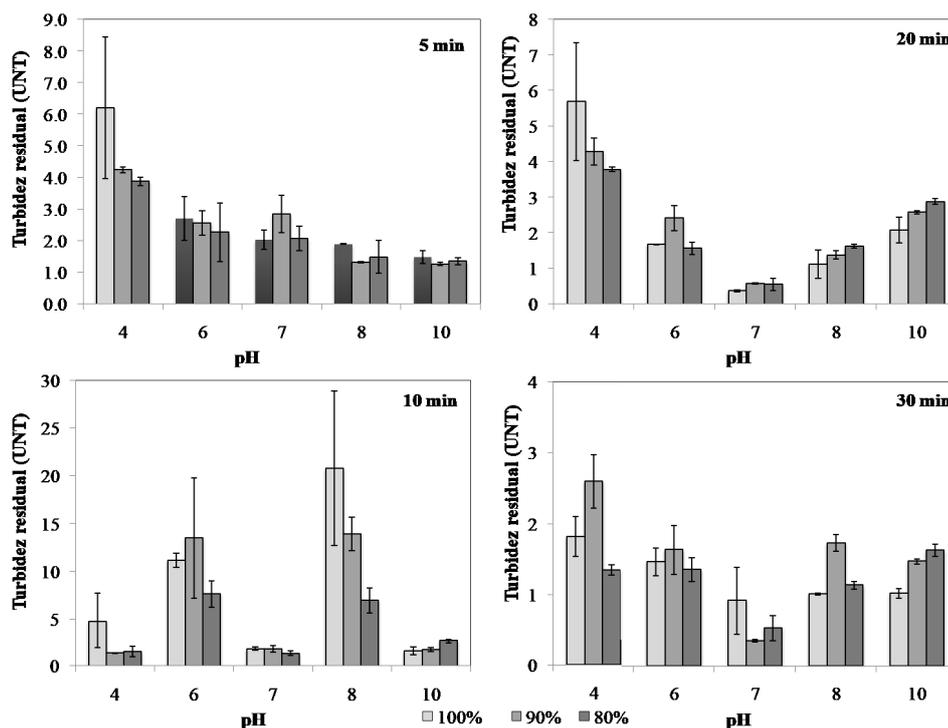


FIGURA 48 – Remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do PAC em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

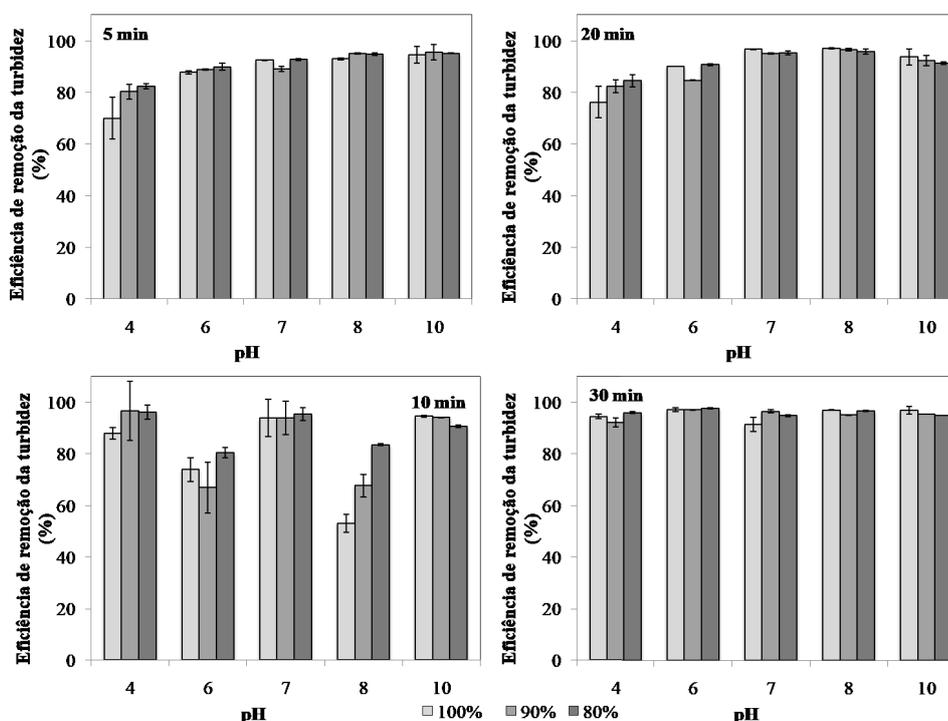


FIGURA 49 – Eficiência de remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do PAC em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

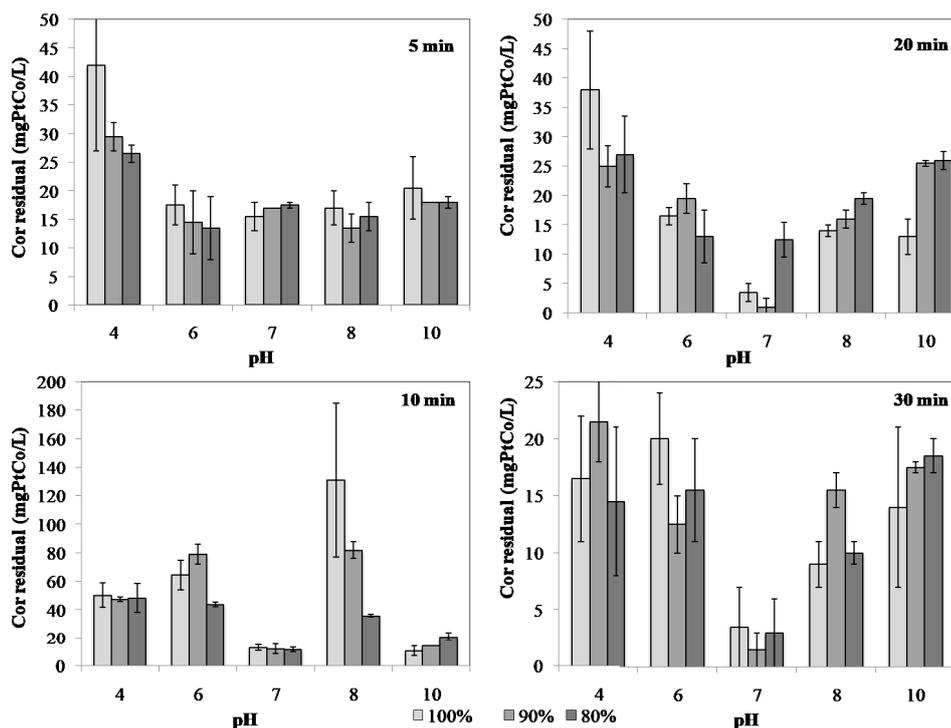


FIGURA 50 – Remoção de cor comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do PAC em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

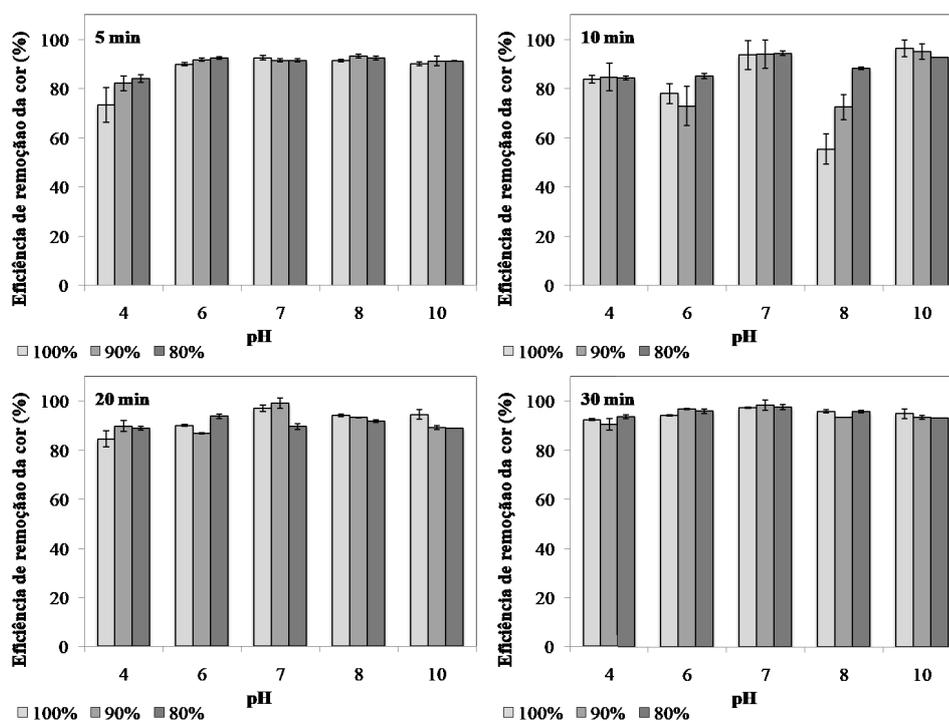


FIGURA 51 – Eficiência de remoção de cor comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do PAC em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22 °C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

Com relação ao monitoramento da condutividade da água bruta nestes ensaios, foi observado um valor médio de $383 \mu\text{S}/\text{cm}$, e que ambos os tratamentos elevaram a condutividade, de $305\text{--}600 \mu\text{S}/\text{cm}$ com o processo OFQ, e de $383\text{--}788 \mu\text{S}/\text{cm}$ com o processo FQ (Tabela 35, no Apêndice A e Figuras 52 a 54). Além disso, a diminuição da concentração de PAC em 10% e 20% resultou em uma leve diminuição nos valores de condutividade, em função da menor concentração de sais adicionada na água, e relatos semelhantes na literatura Mortadi et al. (2020). Os ensaios também indicaram que não ocorreu relação do aumento da condutividade com a variação do tempo e do pH.

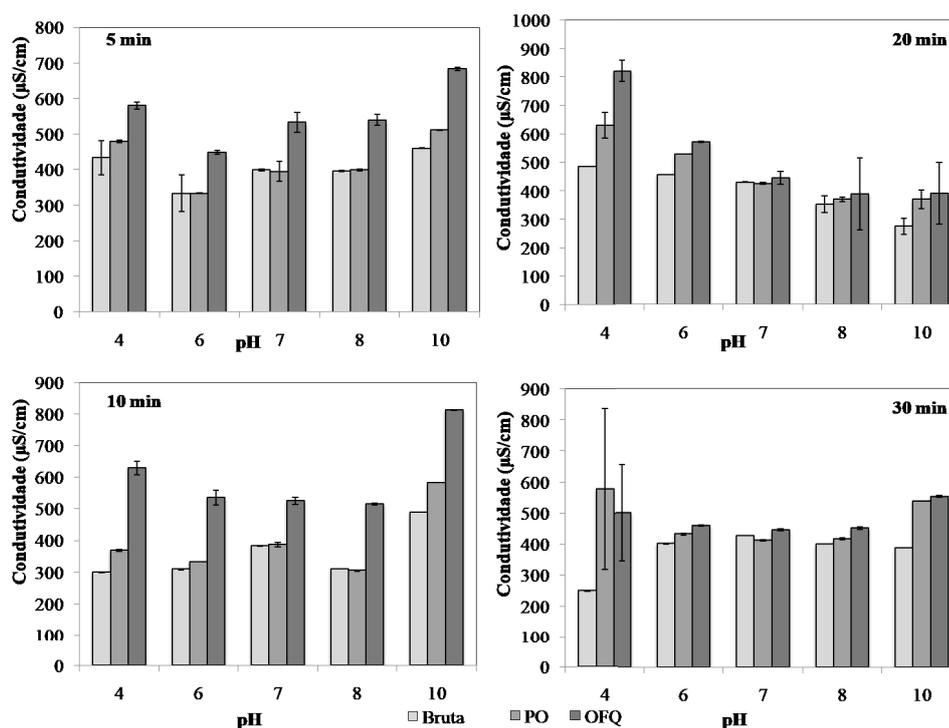


FIGURA 52 – Monitoramento da condutividade da água tratada com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10), tempos de aborbulhamento (5–30 min) e concentração de coagulante (100%) aplicada nos processos. Temperatura média: 22°C ; Produção de ozônio: $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

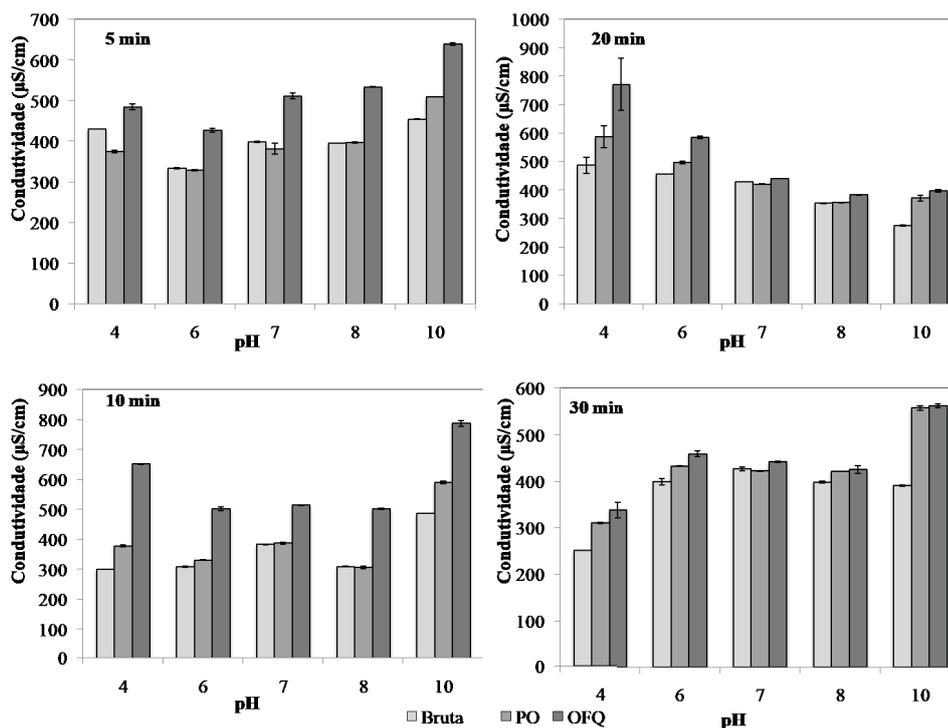


FIGURA 53 – Monitoramento da condutividade da água tratada com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10), tempos de aborbulhamento (5–30 min) e concentração de coagulante (90%) aplicada nos processos. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

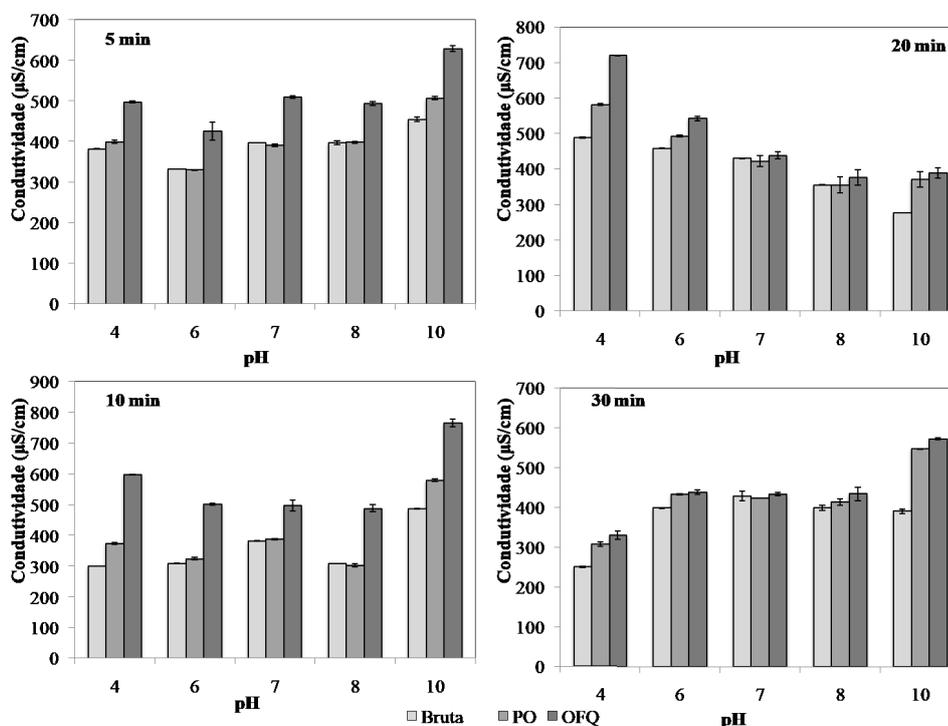


FIGURA 54 – Monitoramento da condutividade da água tratada com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10), tempos de aborbulhamento (5–30 min) e concentração de coagulante (80%) aplicada nos processos. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

Com base nestes resultados, a combinação dos níveis que possibilitou atingir os melhores resultados na remoção de turbidez (97%) e cor (96%) consistiu em pH 6, tempo de aborbulhamento de 30 min, com produção de ozônio de 2 mg.L^{-1} . Dos 60 ensaios (Tabela 33 e 34 no Apêndice A), 40 resultados apresentaram uma turbidez residual inferior a 2 UNT e 48 tiveram uma cor inferior a 30 mgPtCo/L.

5.5.4 Efeito da pré-ozonização na formação de flocos

Devido à etapa de pré-ozonização ocorrer antes da formação dos flocos no tratamento FQ, foi possível observar uma mudança na formação do lodo, quando da comparação dos lodos formados pelos processos OFQ e FQ (Figura 55). Os flocos formados ficaram visualmente menos densos e mais “leves”, provavelmente em função da alteração na distribuição de tamanho de partículas e dos efeitos da redução do teor de água associado às partículas (HEDLUND, 2020; YAN et al., 2007). Assim, a ozonização pode ter provocado alterações na força das ligações dos flocos, conforme pode ser observada nas Figuras 55-A e 55-B. Ainda, foi possível observar a formação de bolhas, mesmo após a sedimentação, que aderiam à superfície dos jarros e flotavam alguns flocos menos densos, os quais formaram uma camada final de lodo na superfície da água. Esse fato ocorria de forma perceptível ao olho nu, nos tempos de aborbulhamento de 20 min e 30 min, representado pelas Figuras 55-C e 55-D.

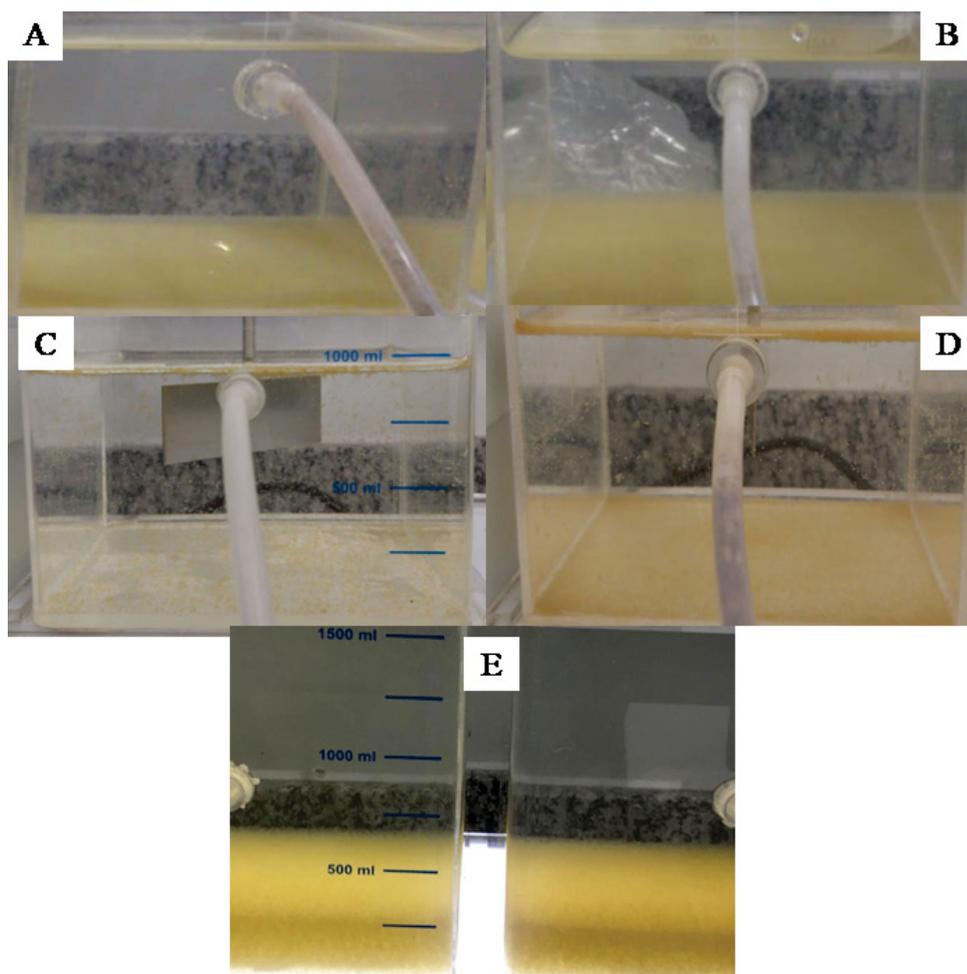


FIGURA 55 – Lodo formado no processo de clarificação da água bruta. Comparativo entre os processos OFQ e FQ seguidos de sedimentação. Configuração alta de produção do ozônio (2 mg.L^{-1}). Legenda: A: Tempo de aborbulhamento 5 min e pH 6; B: Tempo de aborbulhamento 10 min e pH 7; C: Tempo de aborbulhamento 20 min e pH 7; D: Tempo de aborbulhamento 30 min e pH 6; E: Apenas tratamento físico-químico, pH 6,5 e 35 mg.L^{-1} de PAC

5.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS LOCAIS DE APLICAÇÃO DE OZÔNIO

A Tabela 29, apresenta um comparativo dos resultados dos tratamentos que utilizaram o tratamento OFQ (com 100% da concentração de PAC) e o tratamento FQO, com relação à turbidez residual. É possível observar que os resultados de turbidez residual do processo OFQ apresentam uma variação de 0--21 UNT e os resultados do processo FQO variam de 0--8 UNT. Uma das hipóteses para a variação observada na turbidez residual é a característica das amostras, onde no tratamento FQO a amostra é clarificada, logo possui uma menor concentração de partículas e compostos, enquanto no tratamento OFQ é oxidada a amostra de água bruta, a qual apresenta uma concentração elevada de sólidos, compostos orgânicos e inorgânicos. Isto posto, a

variação na característica da amostra bruta pode desencadear inúmeros mecanismos de oxidação e com isso propiciou a variação nos resultados obtidos conforme a variação do tempo de aborbulhamento. Contudo, ambos os tratamentos apresentaram resultados com turbidez residual < 2 UNT, sendo assim, atendem aos requisitos da legislação de água para abastecimento. Ao analisar a eficiência de remoção de turbidez, os dois processos de tratamento apresentaram uma alta remoção, sendo obtido até 100% de eficiência (Figura 56).

É possível observar na Tabela 30 e Figura 57, um comparativo em termos de cor residual dos tratamentos OFQ e FQO. Ao analisar a eficiência de remoção de cor, o tratamento OFQ apresentou melhores resultados na maioria dos níveis, sendo obtido até 97% de eficiência de remoção de cor, enquanto a maior eficiência de remoção no tratamento FQO foi de 89%. Esses resultados corroboram com o estudo de Bu et al. (2019), na comparação dos processos de tratamento que utilizou a aplicação de 2 mg.L^{-1} de O_3 , os processos de pós-ozonização e pré-ozonização tiveram eficiência de remoção de COD semelhantes, entre 38% e 42% respectivamente. Segundo Park et al. (2001) ao ozonizar amostra bruta e filtrada, o padrão de decomposição do ozônio foi semelhante, entretanto, quando da amostra filtrada, segundo o autor, era imperceptível a decomposição do ozônio. Sendo assim, os resultados de eficiência do OFQ foram maior que os do FQO devido a composição da amostra que influenciou diretamente na decomposição do ozônio, logo interferindo na oxidação dos compostos causadores de cor.

TABELA 29 – Resultados obtidos nos ensaios FQO com produção de ozônio de 1 mg.L⁻¹ e OFQ com produção de ozônio de 2 mg.L⁻¹. Efeito de diferentes valores de pH e tempo de aborbulhamento na remoção de turbidez

T	pH	PAC	Turbidez			PAC	Turbidez		
			Bruta (DP)	OFQ (DP)	EF		Bruta (DP)	FQO (DP)	EF
	min	mg.L ⁻¹	UNT	UNT	%	mg.L ⁻¹	UNT	UNT	%
5	4	18	22 (±1)	5 (±2)	79 (±11)	35	25 (±0)	4 (±2)	84 (±8)
	6	18	24 (±1)	3 (±1)	89 (±3)	35	25 (±1)	2 (±0)	92 (±0)
	7	19	27 (±2)	2 (±1)	92 (±1)	35	26 (±0)	2 (±0)	88 (±0)
	8	19	27 (±2)	2 (±0)	94 (±0)	35	25 (±0)	1 (±0)	96 (±1)
	10	20	28 (±1)	1 (±0)	95 (±1)	35	25 (±2)	2 (±0)	92 (±1)
10	4	35	39 (±0)	2 (±2)	94(±3)	35	26 (±1)	6 (±3)	77 (±12)
	6	31	39 (±2)	2 (±2)	94 (±3)	35	25 (±1)	2 (±1)	94 (±2)
	7	21	31 (±1)	2 (±0)	93 (±0)	35	26 (±0)	2 (±0)	92 (±0)
	8	32	41 (±1)	12 (±7)	70 (±1)	35	25 (±0)	1 (±0)	96 (±0)
	10	28	28 (±0)	2 (±1)	93 (±1)	35	25 (±1)	2 (±1)	94 (±2)
20	4	26	24 (±1)	4 (±1)	83 (±7)	35	26 (±1)	5 (±3)	81 (±12)
	6	18	18 (±7)	2 (±0)	90 (±3)	35	24 (±1)	2 (±1)	94 (±2)
	7	19	16 (±0)	1 (±0)	96 (±0)	35	27 (±0)	2 (±0)	93 (±0)
	8	27	38 (±2)	2 (±1)	96 (±1)	35	25 (±0)	1 (±0)	96 (±0)
	10	27	33 (±0)	3 (±0)	92 (±1)	35	33 (±7)	3 (±1)	92 (±2)
30	4	27	36 (±1)	2 (±1)	95(±1)	35	26 (±0)	8 (±4)	71 (±14)
	6	28	50 (±11)	1 (±0)	97(±0)	35	25 (±0)	3 (±1)	88 (±4)
	7	19	13 (±1)	1 (±0)	95 (±5)	35	25 (±1)	0 (±0)	100 (±0)
	8	29	34 (±2)	1 (±0)	96 (±0)	35	26 (±1)	2 (±1)	94 (±2)
	10	30	32 (±0)	1 (±0)	96 (±0)	35	24 (±1)	2 (±1)	92 (±4)

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; PAC: concentração de coagulante aplicado; OFQ: água tratada pelo processo de ozonização seguido do físico-químico; FQO: água tratada pelo processo físico-químico seguido de ozonização; DP: desvio padrão; EF: eficiência de remoção

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

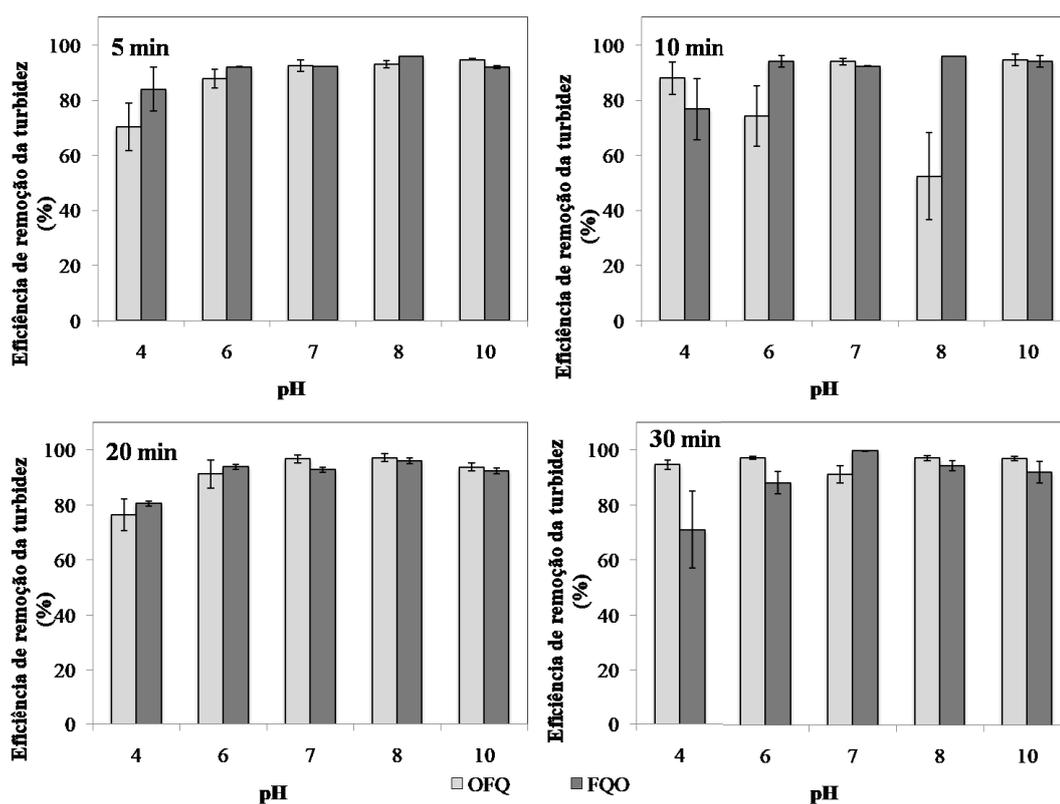


FIGURA 56 – Resultados obtidos nos ensaios FQO com produção de ozônio de 1 mg.L^{-1} e OFQ com produção de ozônio de 2 mg.L^{-1} . Efeito de diferentes valores de pH e tempo de aborbulhamento na remoção de turbidez

TABELA 30 – Resultados obtidos nos ensaios FQO com produção de ozônio de 1 mg.L⁻¹ e OFQ com produção de ozônio de 2 mg.L⁻¹. Efeito de diferentes valores de pH e tempo de aborbulhamento na remoção de cor

T	pH	FQO (1 mg.L ⁻¹)				OFQ (2 mg.L ⁻¹)			
		PAC (DP)	Bruta (DP)	OFQ (DP)	EF	PAC (DP)	Bruta (DP)	FQO (DP)	EF
	min	mg.L ⁻¹	mgPtCo.L ⁻¹	mgPtCo.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹	mgPtCo.L ⁻¹	mgPtCo.L ⁻¹	%
5	4	18	166(±7)	31(±>9)	81(±10)	35	106(±2)	28(±4)	74(±3)
	6	18	181(±3)	16(±5)	91(±2)	35	103(±2)	30(±1)	71(±1)
	7	19	206(±6)	16(±2)	92(±1)	35	106(±2)	26(±2)	76(±2)
	8	19	202(±9)	16(±3)	92(±2)	35	105(±1)	25(±8)	76(±8)
	10	20	206(±0)	19(±3)	91(±4)	35	105(±1)	28(±7)	74(±6)
10	4	35	306(±2)	49(±5)	84(±4)	35	103(±1)	29(±4)	72(±3)
	6	31	282(±7)	44(±5)	84(±9)	35	102(±1)	24(±7)	76(±7)
	7	21	220(±1)	15(±2)	93(±94)	35	102(±2)	21(±3)	79(±3)
	8	32	295(±>9)	74(±>9)	75(±2)	35	106(±2)	23(±8)	78(±8)
	10	28	288(±6)	15(±5)	95(±1)	35	104(±3)	33(±1)	68(±1)
20	4	26	247(±9)	29(±9)	88(±4)	35	105(±1)	18(±3)	83(±3)
	6	18	179(±>9)	15(±8)	92(±3)	35	105(±1)	15(±2)	86(±1)
	7	19	135(±2)	7(±7)	95(±2)	35	104(±1)	27(±2)	74(±1)
	8	27	239(±2)	17(±6)	93(±0)	35	102(±0)	12(±1)	89(±0)
	10	27	236(±2)	22(±7)	91(±1)	35	115(±14)	33(±>9)	72(±12)
30	4	27	243(±7)	18(±6)	93(±3)	35	102(±2)	22(±>9)	79(±12)
	6	28	333(±>9)	14(±5)	96(±1)	35	106(±2)	29(±6)	73(±5)
	7	19	125(±>9)	4(±3)	97(±3)	35	104(±3)	17(±6)	83(±6)
	8	29	238(±>9)	13(±3)	95(±1)	35	105(±1)	31(±5)	71(±4)
	10	30	271(±6)	17(±5)	94(±3)	35	105(±1)	26(±7)	76(±6)

Legenda: T: tempo de aborbulhamento; PAC: concentração de coagulante aplicado; OFQ: água tratada pelo processo de ozonização seguido do físico-químico; FQO: água tratada pelo processo físico-químico seguido de ozonização; DP: desvio padrão; EF: eficiência de remoção

Nota: Ensaios realizados em duplicatas

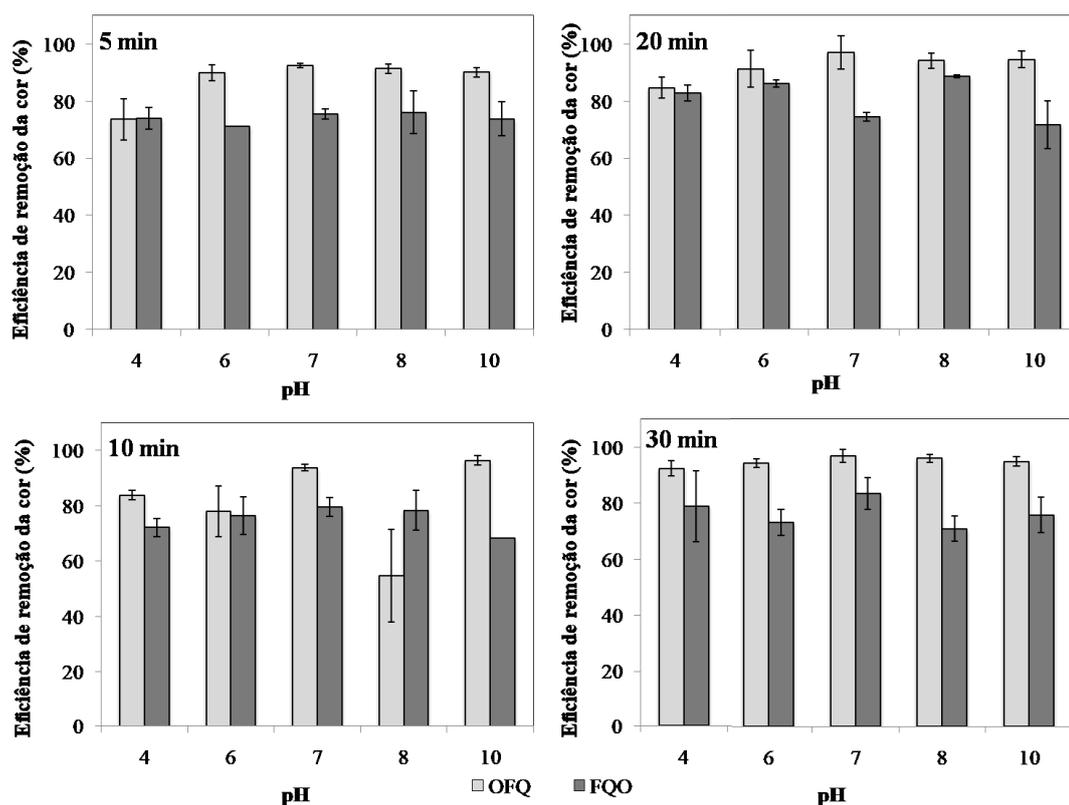


FIGURA 57 – Resultados obtidos nos ensaios do tratamento FQO com produção de ozônio de 1 mg.L^{-1} e tratamento OFQ com produção de ozônio de 2 mg.L^{-1} . Efeito de diferentes valores de pH e tempo de aborbulamento na remoção de cor

5.7 PRÉ-AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE CUSTOS OPERACIONAIS DO TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAL E O TRATAMENTO INTEGRADO COM A OZONIZAÇÃO

Em virtude dos resultados promissores obtidos no presente trabalho, foi realizada a seguinte pré-avaliação dos custos envolvidos em uma eventual aplicação deste processo, em uma ETA em escala real da Sanepar. Na comparação de custo de insumos, foram estabelecidos alguns critérios (Tabela 31) que simularam o tratamento na ETA Iguaçu, em Curitiba — PR, e no Apêndice B consta a memória de cálculo.

TABELA 31 – Informações utilizadas para a pré-avaliação comparativa entre os custos operacionais do processo de FQ e OFQ

Coagulação com PAC		
Concentração	35 mg.L ⁻¹	
Vazão da ETA Iguazu	3.800 L.s ⁻¹	
Consumo de PAC	478,80 kg/h	100% do coagulante
	383,04 kg/h	80% do coagulante
Cloração com cilindros (cloro gasoso) de 900kg		
Concentração de cloro	3,4 mg.L ⁻¹	Cloração final
Concentração de cloro	1,4 mg.L ⁻¹	Pré-cloração
Consumo de cloro desinfecção	46,51 kg/h	
Consumo de cloro pré-cloração	19,15 kg/h	
Ozonização		
Compressor de ar	4,00 kWh	
Usina de O ₂	17,00 kWh	
Reator com Lâmpada UV	0,02 kWh	
Total Consumo para gerar O ₃	21,02 kWh	

Para realização dos cálculos, foi considerado um consumo médio diário de coagulante PAC de 35 mg.L⁻¹ e um consumo médio diário de 3,4 mg.L⁻¹ de cloro para desinfecção final e 1,4 mg.L⁻¹ de cloro para a pré-cloração.⁷ Visto que a ETA Iguazu já realiza a aquisição do cloro em forma gasosa, em cilindros de 900 kg, considerou-os custos relacionados a esta forma de uso de cloro nos cálculos. Nessa simulação, para simplificação dos cálculos, não foi considerado o consumo de alcalinizante, nem a aplicação de ácido fluossilícico. Ainda, foi utilizado nos cálculos somente a pré-ozonização, e o consumo de coagulante com a aplicação de 100% e 80% da concentração de PAC.

Na Tabela 36, é possível observar os valores de custo final dos insumos para cada fluxograma de tratamento que foi simulado. Assim, foi possível observar que a utilização do processo OFQ, promove uma redução de R\$ 3.006,00 por dia quando utilizada a concentração de PAC 100%, em relação ao custo dos insumos do processo FQ. Essa redução é ainda maior quando utilizada redução de 20% na concentração de PAC, sendo possível reduzir até R\$ 9.671,00 nos custos diários do processo.

⁷ Dados obtidos durante a visita técnica acompanhada pelos senhores Floriano e Cavalcante. Visita Técnica I. [mar. 2018].

TABELA 32 – Simulação comparativa dos custos de insumos para os processos FQ e OFQ (com aplicação de 100% e 80%) associados a cloração. Concentração de ozônio de 2 mg.L⁻¹ de O₃

FQ + Cloro	OFQ + Cloro (80% de coagulante)	OFQ + Cloro (100% de coagulante)
R\$ 33.324,48 (PAC)	R\$ 26.659,58 (PAC 80%)	R\$ 33.324,48 (PAC 100%)
R\$ 8.062,08 (Cloração final)	R\$ 8.062,08 (Cloração final)	R\$ 8.062,08 (Cloração final)
R\$ 3.319,68 (Pré-cloração)	R\$ 312,81 (Ozônio)	R\$ 312,81 (Ozônio)
R\$ 44.706,24 (Total/dia)	R\$ 35.031,99 (Total/dia)	R\$ 41.696,89 (Total/dia)

Estes resultados corroboram com o estudo de Yang, Yuan e Weng (2010), que verificou o custo de uma ETA com vazão de 20.000 m³/dia para três métodos de tratamento diferentes — os tratamentos avaliados utilizaram inicialmente o tratamento físico-químico, composto por coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido, sedimentação e filtro rápido de areia, seguido de: (i) Tratamento físico-químico com aplicação de ozônio e carvão ativado biológico; (ii) O tratamento anterior acrescentado de membrana de ultra filtração; (iii) O tratamento físico-químico com adição de carvão ativado granular e a membrana de ultra filtração. Os autores reportaram que a o fluxograma de tratamento com ozônio teve o menor custo.

Embora o sistema de ozônio necessite de um investimento inicial e de serem necessários procedimentos de segurança e de operadores especializados, assim como para utilização de cloro gasoso, os custos operacionais da produção de ozônio também variam, sendo o valor de tratamento para ozonização reportado na faixa de US\$ 0,04/m³ (R\$ 0,22/m³) a US\$ 0,06/m³ (R\$ 0,33/m³) de água para plantas que utilizam vazão entre 438 L.s⁻¹ e 4.381 L.s⁻¹, respectivamente, assumindo-se uma dose de ozônio de 1 ppm (GOMES et al., 2017; GLAZE, 1987).

5.8 PROJETO DE IMPLANTAÇÃO DO OZÔNIO EM ESCALA PILOTO

Visando a continuidade e o escalonamento progressivo do processo de tratamento proposto no presente estudo, é apresentado a seguir o pré-dimensionamento para a instalação hipotética de uma planta piloto modular, com um sistema de ozonização a ser integrado ao processo físico-químico. O sistema foi dimensionado para o tratamento de águas para abastecimento em uma ETA baseado nos dados obtidos no presente trabalho em escala de bancada e a ser montado de tal forma que permita a aplicação do ozônio nos diferentes pontos do sistema de tratamento. O sistema é constituído pelas seguintes unidades principais: (i) unidade de geração de ozônio; (ii) unidade de injeção de ozônio na água; (iii) tanque de alívio; (iv) e unidade de destruição de ozônio O₃offgas; e (v) reator hidráulico serpentinado (Figura 58).

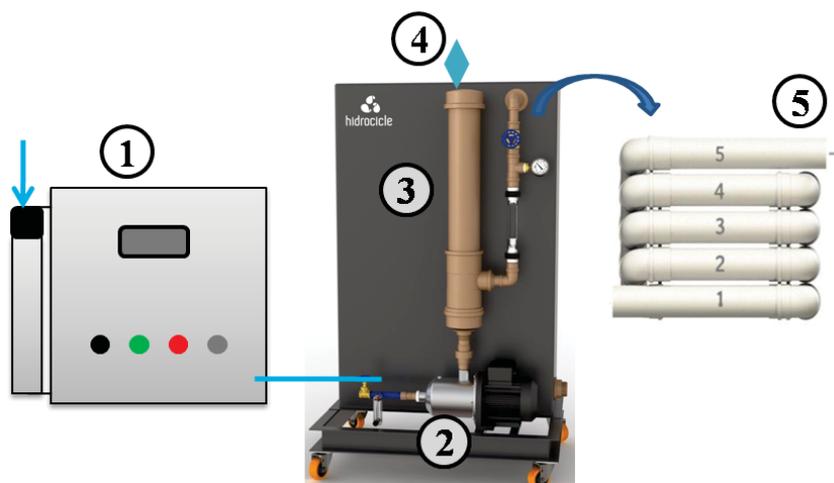


FIGURA 58 – Ilustração esquemática do fluxograma do projeto de aplicação do ozônio em escala piloto. Legenda: 1: Gerador de ozônio; 2: Bomba multifásica; 3: Tanque de alívio; 4: Destruidor de $O_{3off-gas}$; 5: reator hidráulico serpentinado. Adaptado de ILUSTRAÇÃO... (2020)

Os dados utilizados para pré-dimensionamento do sistema foram os seguintes: variação de vazão da piloto: 0,25 – 1,0 m^3/h e tempo de contato máximo: 30 min.

Gerador de ozônio. O sistema é constituído por um gerador de ozônio (Figura 58, ponto 1) com capacidade para produção de 6 $g.O_3/h$ (até 10 $g.O_3/h$), com ajuste de geração de ozônio controlado eletronicamente de 10% a 100% e concentrador de oxigênio (sistema PSA) acoplado. A faixa do fluxo de gás (ozônio) utilizado na saída do gerador deve ser compatível com a faixa de vazão de água (0,25 a 1,0 m^3/h) adotada na planta piloto: 0,4 a 1,6 $L.O_3/min$.

Injeção de ozônio. Foi adotado um sistema de injeção de ar por meio de bomba centrífuga multifásica ou multiestágios (Figura 58, ponto 2), com uma vazão máxima de 1 $m^3.h^{-1}$, 1,5 CV, 220V, rotor aberto, corpo, eixo e difusores em aço inox. Com o uso dessa bomba, o gás proveniente do gerador de ozônio é succionado no ramal de sucção da bomba, cisalhado no rotor, e precipitado na forma de micro e nanobolhas de ozônio (ETCHEPARE, 2016) — assegurando uma transferência adequada de gás no líquido. O fluxo de gás deve ser da ordem de 10% (base volumétrica) em relação ao fluxo de líquido.

Tanque de alívio. Tendo em vista que para fazer a coleta do $O_{3off-gas}$ é necessário um reator para que ocorra a separação gás/líquido, propõe-se a locação de um tanque de alívio logo após o ramal de recalque da bomba multifásica. Assim, o gás excedente pode ser capturado e direcionado para a unidade de destruição do $O_{3off-gas}$. Neste projeto, foi adotado um tanque em formato circular, constituído por um tubo PVC 110 mm com 1,0m de altura, como ilustra a Figura 58 (ponto 3) e semelhante ao reportado em Etchepare (2016) e Oliveira et al. (2017). Este tanque de alívio também

tem a função de liberar o excesso de gás succionado pela bomba e liberado na forma de “bolsões”, que pode ser prejudicial ao processo na coalescência de bolhas.

Destruidor off-gas. Para a destruição do ozônio residual na forma de off-gas, foi adotada a forma mais usual desses sistemas, que consiste em uma coluna de recheio com carvão ativado. O carvão ativado possui a vantagem de ter o menor custo, quando comparado aos catalisadores inorgânicos, entretanto, precisam ser trocados com maior frequência. Em função da liberação de calor nas reações, recomenda-se a utilização de materiais resistentes, como o aço inoxidável (Figura 58, ponto 5) (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2009).

Reator hidráulico serpentinado. O reator hidráulico serpentinado adotado como reator de contato consiste em um modelo de tubos PVC modulares em formato quadrangular (Figura 59), formado por tubos de PVC 100mm de diâmetro, com 1,0 m de comprimento em cada trecho, e comprimento total de 17 m (memorial de cálculo no Apêndice C). Para simplificação do dimensionamento, não foi considerado como tempo de contato a permanência do líquido no tanque de alívio. Os módulos devem conter encaixes para registros e pontos de direcionamento de fluxo, o que permite a formação de diferentes configurações, de acordo com o ilustrado na Figura 58 (ponto 5). O modelo base escolhido é referenciado em Perry (2008) e Gottschalk, Libra e Saupe (2009), devido ao bom custo-benefício da utilização de tubulações em PVC, e corrobora com o proposto por AWWA (2011), que considera os modelos de reatores em tubo, com fluxo turbulento e com velocidade quase uniforme na maior parte da seção transversal (e uma velocidade decrescente próximo da parede do tubo).

Assim, diferentes tempos de contato podem ser empregados através da variação da vazão; para a menor vazão ($0,25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), o tempo de contato será de 30 min, e para a maior vazão ($1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), o tempo de contato será de 7 min.

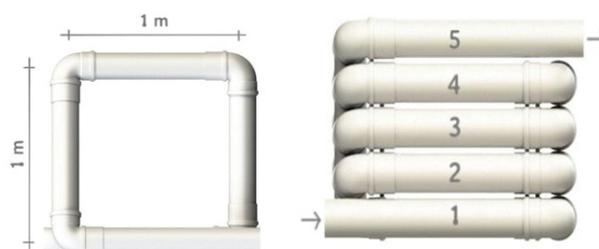


FIGURA 59 – Ilustração esquemática do reator reator hidráulico serpentinado.

6 CONCLUSÕES

Com os resultados fornecidos pelos ensaios e análises realizadas, pôde ser observado que a integração da técnica de ozonização com o processo físico-químico foi vantajosa em vários aspectos e atendeu aos padrões organolépticos almejados para a água de abastecimento público.

- O efeito do coagulante PAC teve maior eficiência de remoção da turbidez, em comparação com os coagulantes Sulfato de Alumínio e o Polímero Orgânico, e apresentou o melhor resultado de turbidez residual. Com a dosagem de coagulante PAC otimizada de 35 mg.L^{-1} , com pH do meio de 6,5, capaz de remover a turbidez com uma eficiência de 88% (residual de 3 UNT), um tratamento que seria possível atender à demanda de padrões estabelecidos pela Portaria do MS 5/2017 (BRASIL, 2017). De modo geral, o uso de floculantes apresentou-se satisfatório com valores de turbidez residual abaixo de 2 UNT, e observou-se um resultado melhor quando da utilização de polímeros químicos, comparando com o polímero orgânico.
- Com os ensaios de avaliação da produção de ozônio foi possível observar que a produção de O_3 está diretamente ligada ao tempo de contato do gás oxigênio no reator da lâmpada UV, assim, quando a vazão de saída do gás no gerador foi restringida pelo diâmetro da tubulação, ocorreu um aumento da produção de ozônio, e, conseqüentemente, na concentração. Ao aumentar o tempo de aborbulhamento propiciou o aumento na concentração aplicada.
- A aplicação da ozonização intermediária resultou em elevadas eficiências de remoção de turbidez e de cor. Os resultados apresentados indicam que a combinação de níveis que resultou na maior oxidação de compostos, sendo obtido elevados valores de eficiência de remoção de turbidez e cor (100% e 87%, respectivamente), ocorreu em pH 7 (sem ajuste no pH da amostra bruta) com 30 min de tempo de aborbulhamento.
- O processo de ozonização isolada da amostra bruta não resultou em remoção dos parâmetros observados. Em contrapartida, a utilização do FQ com a pré-ozonização atendeu aos padrões de tratamento com a maioria dos resultados de turbidez residual ≤ 2 UNT, e a melhor combinação de níveis ocorreu em pH 6 com 30 min de tempo de aborbulhamento com eficiências de remoção de 97% de turbidez e de 96% de cor.

- Além dos parâmetros de processo observados, foi possível confirmar a hipótese de diminuição da concentração do coagulante aplicado ao utilizar a pré-ozonização. No presente trabalho foi possível diminuir até 20% na concentração de PAC, pôde ser observado que essas configurações de tratamento foram capazes de realizar a remoção das partículas para atender ao exigido para os padrões organolépticos.
- Na simulação de custos de insumos, foi possível desmistificar o elevado valor do tratamento com ozônio, onde, na verdade, a simulação demonstrou que a aplicação da pré-ozonização pode diminuir os insumos utilizados na ETA e consequentemente diminuir o seu valor, atingindo uma redução de até R\$ 9.670,75 no valor do insumo diário da ETA. Embora o sistema de ozônio necessite de um investimento inicial elevado, o presente trabalho mostrou que o sistema de ozonização é acessível a adaptações de acordo com as características das águas naturais.

TRABALHOS FUTUROS

São sugeridos os seguintes trabalhos, como sequência do desenvolvimento dos estudos realizados nesta dissertação:

- Avaliação dos subprodutos que podem ser formados a partir da pré-ozonização e da ozonização intermediária, e de uma eventual remoção dos mesmos pela filtração, sendo por carvão ativado e filtros de areia.
- Avaliação química e físico-química do lodo formado com a aplicação do ozônio integrado ao processo físico-químico, para avaliar o impacto do tratamento na composição do lodo formado.
- Avaliação do processo proposto neste trabalho com relação a outros parâmetros de qualidade organoléptica da água que causam gosto e odor, especialmente MIB e Geosmina.
- Avaliação do processo proposto neste trabalho com relação a produção e eficiência de nanobolhas.
- Avaliação do processo proposto neste trabalho com relação a remoção de contaminantes emergentes e com relação a desinfecção.
- Aplicação do processo proposto neste trabalho em escala piloto, para a validação dos efeitos observados e investigação de outros aspectos técnicos e econômicos.
- Utilização do processo de carvão ativado biológico em conjunto com o ozônio para avaliação da bioestabilidade da água tratada e demais parâmetros supra-mencionados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABES. SITUAÇÃO DO SANEAMENTO BÁSICO NO BRASIL, 2015. Disponível em: <<http://abes-dn.org.br/pdf/Situacao.pdf>>. Citado 1 vez na página 4.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público**. [S.l.]: ABNT, 1992. Citado 4 vezes nas páginas 15, 19, 50.
- _____. **NBR 15813: Sistemas de tubulações plásticas para instalações prediais de água quente e fria**. [S.l.]: ABNT, 2018. Citado 1 vez na página 45.
- ACERO, Juan L; STEMMLER, Konrad; VON GUNTEN, Urs. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment. **Environmental science & technology**, ACS Publications, v. 34, n. 4, p. 591–597, 2000. Citado 2 vez na página 53.
- ÁGUAS DO PARANÁ, Instituto das. Bacia do Rio Iguaçu, 2005. Disponível em: <<http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/BACIAS/iguacu.pdf>>. Citado 1 vez na página 5.
- ALMEIDA, Ellen Cristina de Oliveira. Classificação de corpos d'água com base na integração água-sedimento: estratégias para nova visão de enquadramento, 2020. Citado 2 vez na página 60.
- ALTERAÇÃO na água faz Sanepar suspender abastecimento de bairros da Grande Curitiba. **Gazeta do Povo**, 2020. Disponível em: <<https://www.gazetadopovo.com.br/curitiba/alteracao-agua-suspensao-abastecimento-grande-curitiba-sanepar/>>. Citado 1 vez na página 1.
- AMAZONICS, PVT. LTD. Grey Water Treatment: Ozone Generator, 2017. Disponível em: <<http://amazonics.in/grey-water-treatment-ozone-generator/>>. Citado 1 vez na página 28.
- AMIRTHARAJAH, Appiah; MILLS, Kirk M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **Journal-American Water Works Association**, Wiley Online Library, v. 74, n. 4, p. 210–216, 1982. Citado 1 vez na página 63.
- ANA. ATLAS BRASIL: PANORAMA NACIONAL. **Ministério do Meio Ambiente**, 2010. Disponível em: <www.ana.gov.br/atlas>. Citado 2 vez na página 4.
- ANEEL, Companhia Paranaense de Energia. Tarifas de aplicação da Copel, 2020. Disponível em: <<https://www.copel.com>>. Citado 1 vez na página 142.

APHA, American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. [S.l.]: American Public Health Association Washington, DC, 2017. v. 23. Citado 2 vezes nas páginas 41, 48.

ASAITHAMBI, P et al. Ozone (O₃) and sono (US) based advanced oxidation processes for the removal of color, COD and determination of electrical energy from landfill leachate. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 172, p. 442–449, 2017. Citado 1 vez na página 22.

AWRA, American Water Resources Association;

ASCE, American Society of Civil Engineers;

AWWA, American Water Works Association. **Water treatment plant design**. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 1998. Citado 1 vezes nas páginas 38, 39.

AWWA, American Water Works Association. **Water quality & treatment: A handbook on drinking water**. [S.l.]: McGraw-Hill, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 19, 21, 38, 39, 115.

BADER, Heinz; HOIGNÉ, Jürg. Determination of ozone in water by the indigo method. **Water research**, Elsevier, v. 15, n. 4, p. 449–456, 1981. Citado 1 vez na página 90.

BARTELS, Jeroen; BURLINGAME, Gary. Flavor Profile Analysis: Taste and Odor Control of the Future. **Journal American Water Works Association - J AMER WATER WORK ASSN**, v. 78, p. 50–55, mar. 1986. Citado 2 vezes nas páginas 33, 34.

BECKER, William C; O'MELIA, Charles R. Ozone: its effect on coagulation and filtration. **Water Science and Technology: Water Supply**, IWA Publishing, v. 1, n. 4, p. 81–88, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 35, 87.

BEIN, Emil et al. Ozone membrane contactors for water and wastewater treatment: A critical review on materials selection, mass transfer and process design. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, p. 127393, 2020. Citado 1 vez na página 37.

BELTRAN, Fernando J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. [S.l.]: crc Press, 2003. Citado 6 vezes nas páginas 30, 31, 35, 38, 82.

BENIWAL, Divyam et al. Ozone/peroxide advanced oxidation in combination with biofiltration for taste and odour control and organics removal. **Chemosphere**, Elsevier, v. 212, p. 272–281, 2018. Citado 1 vez na página 2.

BRAGA, T et al. **Estudo da aplicação de Ozônio para Pré-Tratamento de Água para Abastecimento**. [S.l.: s.n.], 2007. Citado 4 vezes nas páginas 93, 94, 96, 100.

BRASIL. LEI Nº 9.433, DE 8 DE JANEIRO DE 1997. **Presidência da República**, 1997. Citado 1 vez na página 6.

_____. PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 1, 6, 19, 21, 35, 53, 116.

BRASIL. Portaria GM/MS Nº 518, de 25 de março de 2004, 2004. Citado 1 vez na página 24.

_____. Vigilância e controle da qualidade da água para o consumo humano. **Secretaria de Vigilância em Saúde**, 2006. Citado 0 vez na página 25.

BRASIL, Ministério da Saúde Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. [S.l.]: Funasa, Brasília, 2014. Citado 1 vez na página 89.

BRATBY, John. Coagulation and flocculation. **Uplands: Croydon, England**, 1980. Citado 1 vez na página 16.

BROSÉUS, Romain et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. **Water research**, Elsevier, v. 43, n. 18, p. 4707–4717, 2009. Citado 1 vez na página 97.

BU, Fan et al. The combination of coagulation and ozonation as a pre-treatment of ultrafiltration in water treatment. **Chemosphere**, Elsevier, v. 231, p. 349–356, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 2, 107.

CAMEL, Vand; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water research**, Elsevier, v. 32, n. 11, p. 3208–3222, 1998. Citado 8 vezes nas páginas 30, 34, 85, 87, 88, 95–97.

CHEMTRONICS. Ozone Treatment, 20-? Disponível em: <<https://www.chemtronicsindia.com/STP-ozone-treatment.htm>>. Citado 1 vez na página 27.

CHEN, Yao et al. A promising ozone-based advanced oxidation process for effective generation of hydroxyl radicals in acidic solution. **Separation and purification technology**, Elsevier, v. 151, p. 269–275, 2015. Citado 1 vez na página 97.

CIVIL, Casa et al. Lei nº 14.026, de 16 de julho de 2020. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 1-8, 2020. Citado 1 vez na página 7.

COMMISSION, European. Commission Staff Working Document Impact Assessment. **Accompanying the document Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption (recast)**, 2018. Citado 1 vez na página 25.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 357/2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Ministério do Meio Ambiente**, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 6, 7, 60, 89.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 454/2012: Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. **Ministério do Meio Ambiente**, 2012. Citado 1 vez na página 60.

CURITIBA. PLANO MUNICIPAL DA SANEAMENTO DE CURITIBA. **Prefeitura Municipal de Curitiba**, 2013. Disponível em:

<<http://multimidia.curitiba.pr.gov.br/2013/00142056.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 5, 6.

DAMASCENO, Jailton Carreteiro; ANTONIO, João; OLIVEIRA, Sérgio Pinheiro de. **Avaliação de dados de medição—Guia para a expressão de incerteza de medição**. [S.l.]: sn, 2008. Citado 1 vez na página 47.

DAYARATHNE, HNP et al. Removal of natural organic matter from source water: Review on coagulants, dual coagulation, alternative coagulants, and mechanisms. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, p. 101820, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 10, 11, 61, 68.

DEESAWASMONGKOL, Sikvas. **Advanced Water Treatment Plant The case study of Ozonation and Granular Activated Carbon(GAC)**. [S.l.: s.n.], 2014. Disponível em: <https://www.unescap.org/sites/default/files/Day%5C%202_09.00SD_Case%5C%20Study%5C%20-%5C%20Water%5C%20Supply.pdf>. Citado 0 vez na página 27.

DEZOTTI, Márcia. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos: Volume 5 da Série Escola Piloto de Engenharia Química**. [S.l.]: Editora E-papers, 2008. v. 5. Citado 1 vez na página 37.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. [S.l.: s.n.], 2005. Citado 12 vezes nas páginas 7, 8, 11, 15, 18, 20, 21, 25, 31, 49, 51, 68, 83.

DI BERNARDO, Luiz; DI BERNARDO, Angela; CENTURIONE FILHO, Paulo Luiz. Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água, 2002. Citado 1 vez na página 49.

DING, Wanqing et al. Ozone disinfection of chlorine-resistant bacteria in drinking water. **Water research**, Elsevier, v. 160, p. 339–349, 2019. Citado 0 vez na página 30.

DISTRICT, Portland Water. Portland Water District - Water Treatment, 2021. Disponível em: <<https://www.pwd.org/water-treatment>>. Citado 1 vez na página 27.

DOTTO, Juliana et al. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 208, p. 656–665, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 49, 63.

DUAN, Jinming; GREGORY, John. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in colloid and interface science**, Elsevier, v. 100, p. 475–502, 2003. Citado 1 vez na página 61.

ECONOMIA de água é essencial para evitar desabastecimento. **SANEPAR**, 2020.

Disponível em:

<<http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=107187&tit=Economia-de-agua-e-essencial-para-evitar-desabastecimento>>. Citado 1 vez na página 5.

EDZWALD, James K. **Water Quality and Treatment A Handbook on Drinking Water**. [S.l.]: McGrawHill, 2010. Citado 2 vez na página 9.

EPA, US. Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water Systems. Office of Water, US Environmental Protection Agency Washington, DC, 2014. Citado 1 vez na página 10.

ESTIAGEM ainda é severa e exige ações emergenciais. **SANEPAR**, 2020. Disponível em: <<http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=107947&tit=Estiagem-ainda-e-severa-e-exige-acoes-emergenciais>>. Citado 1 vez na página 5.

ETCHEPARE, Ramiro Gonçalves. Geração, caracterização e aplicações das nanobolhas na remoção de poluentes aquosos e reúso de água por flotação, 2016. Citado 2 vez na página 114.

FANG, Gang. **Evaluation and performance of a tannin-based polymer as a coagulant in water treatment**. 2008. Tese (Doutorado) – Department of Civil e Environmental Engineering, Imperial College London. Citado 5 vezes nas páginas 11, 12, 15, 49.

FARVARDIN, Mohamad R; COLLINS, Anthony G. Preozonation as an aid in the coagulation of humic substances—optimum preozonation dose. **Water Research**, Elsevier, v. 23, n. 3, p. 307–316, 1989. Citado 1 vez na página 93.

GAUBERT, JY et al. The effect of preozonation on microorganism and particle removal. **Water science and technology**, IWA Publishing, v. 41, n. 7, p. 9–16, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 9, 36.

GILCA, Andreea Florina et al. Emerging disinfection byproducts: A review on their occurrence and control in drinking water treatment processes. **Chemosphere**, Elsevier, p. 127476, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 10, 21, 24.

GLAZE, William H. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental science & technology**, ACS Publications, v. 21, n. 3, p. 224–230, 1987. Citado 1 vez na página 113.

GOMES, João et al. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 586, p. 265–283, 2017. Citado 1 vez na página 113.

GOTTSCHALK, Christiane; LIBRA, Judy Ann; SAUPE, Adrian. **Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. Citado 9 vezes nas páginas 22, 31–33, 36–38, 89, 115.

GRAHAM, Jennifer L; LOFTIN, Keith A. CYANOBACTERIA IN LAKES AND 7.5 RESERVOIRS: TOXIN AND TASTE-AND-ODOR SAMPLING GUIDELINES, 2008. Citado 5 vezes nas páginas 33, 34, 85, 95, 100.

GROUNDWATER Replenishment System (GWRS), Orange County, California. **Orange County Water District**, 20-? Disponível em:

<<https://www.water-technology.net/projects/groundwaterreplenish/>>. Citado 1 vez na página 6.

GÜMÜŞ, Dilek; AKBAL, Feryal. A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzed ozonation of humic acid. **Chemosphere**, Elsevier, v. 174, p. 218–231, 2017. Citado 1 vez na página 99.

HAMEED, Yasir Talib et al. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of environmental management**, Elsevier, v. 184, p. 494–503, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 18, 68, 76.

HE, Weipeng et al. Comparative analysis on floc growth behaviors during ballasted flocculation by using aluminum sulphate (AS) and polyaluminum chloride (PACl) as coagulants. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 213, p. 176–185, 2019. Citado 7 vezes nas páginas 15, 67, 71, 72, 78.

HEDLUND, Keila Fernanda Soares. **Diagnostico da presença de desreguladores endócrinos nos recursos hídricos e estudos de processos emergentes de tratamento**. 2020. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria. Citado 1 vez na página 105.

HENDRICKS, David. **Fundamentals of water treatment unit processes: physical, chemical, and biological**. [S.l.]: Crc Press, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 19, 21.

HÖFGEN, Eric et al. A comparison of filtration characterisation devices for compressible suspensions using conventional filtration theory and compressional rheology. **Powder Technology**, Elsevier, v. 346, p. 49–56, 2019. Citado 1 vez na página 20.

HOIGNÉ, J; BADER, H. Characterization of water quality criteria for ozonation processes. Part II: lifetime of added ozone. Taylor & Francis, 1994. Citado 1 vez na página 29.

- HOIGNÉ, Jürg. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. In: *QUALITY and treatment of drinking water II*. [S.l.]: Springer, 1998. P. 83–141. Citado 8 vezes nas páginas 34–36, 85, 90, 95, 97, 100.
- HUANG, Yang et al. Opposite pH-dependent roles of hydroxyl radicals in ozonation and UV photolysis of genistein. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 709, p. 136243, 2020. Citado 1 vez na página 97.
- HUO, Wenlong et al. Effect of zeta potential on properties of foamed colloidal suspension. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 39, n. 2-3, p. 574–583, 2019. Citado 1 vez na página 11.
- IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOESTATÍSTICA. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável, 2015. Citado 1 vez na página 6.
- _____. _____. 2017. Citado 1 vez na página 16.
- ILUSTRAÇÃO SKID de aplicação de ozônio em escala piloto. **Hidrociclo**, 2020. Disponível em: <www.hidrociclo.com.br>. Citado 0 vez na página 114.
- JEKEL, Martin R. Effects and mechanisms involved in preoxidation and particle separation processes. **Water science and technology**, Elsevier, v. 37, n. 10, p. 1–7, 1998. Citado 6 vezes nas páginas 34, 82, 85, 93, 95.
- JIANG, Jia-Qian. The role of coagulation in water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, Elsevier, v. 8, p. 36–44, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 18, 68, 78.
- JIAO, Ruyuan et al. Influence of coagulation mechanisms on the residual aluminum—The roles of coagulant species and MW of organic matter. **Journal of hazardous materials**, Elsevier, v. 290, p. 16–25, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 9, 70.
- KAINULAINEN, TK et al. Removal of residual organics from drinking water by ozonation and activated carbon filtration: a pilot plant study. **Ozone: science & engineering**, Taylor & Francis, v. 17, n. 4, p. 449–462, 1995. Citado 1 vez na página 87.
- KATRIVESIS, FK et al. Revisiting of coagulation-flocculation processes in the production of potable water. **Journal of water process engineering**, Elsevier, v. 27, p. 193–204, 2019. Citado 6 vezes nas páginas 14, 70–73.
- KIM, Min Sik et al. Modeling of ozone decomposition, oxidant exposures, and the abatement of micropollutants during ozonation processes. **Water research**, Elsevier, v. 169, p. 115230, 2020. Citado 5 vezes nas páginas 79, 82, 90, 92.
- KNAPIK, Heloise Garcia. **Reflexões sobre monitoramento, modelagem e calibração na gestão de recursos hídricos**. Curitiba, PR: [s.n.], 2009. P. 204. Citado 1 vez na página 6.

- KUEHN, Ing W; SONTHEIMER, H. **Oxidation techniques in Drinking water treatment. drinking water pilot project. Report Ila. Advanced treatment technology. Final report.** [S.l.], 1979. Citado 2 vezes nas páginas 34, 36.
- LANGLAIS, Bruno et al. **Ozone in water treatment: application and engineering.** [S.l.]: CRC press, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 80, 83.
- LEFEBVRE, E; CROUE, J. Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation. **Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science**, Université du Québec-INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE), v. 8, n. 4, p. 463–480, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 34, 88.
- LI, Qi et al. Microbial communities shaped by treatment processes in a drinking water treatment plant and their contribution and threat to drinking water safety. **Frontiers in microbiology**, Frontiers, v. 8, p. 2465, 2017. Citado 1 vezes nas páginas 27, 28.
- LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água.** [S.l.]: Átomo, 2010. Citado 11 vezes nas páginas 1, 2, 7, 8, 11, 13, 15, 17, 20, 22, 24, 73.
- LIMA, Eder C et al. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, Elsevier, v. 150, p. 1–17, 2018. Citado 1 vez na página 2.
- LIN, Jr-Lin; IKA, Aldeno Rachmad. Minimization of halogenated DBP precursors by enhanced PACl coagulation: The impact of organic molecule fraction changes on DBP precursors destabilization with Al hydrates. **Science of the Total Environment**, Elsevier, v. 703, p. 134936, 2020. Citado 1 vez na página 61.
- LINS, Fernando Antonio Freitas; ADAMIAN, Rupen. **Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais.** [S.l.: s.n.], 2000. Citado 1 vez na página 12.
- LIU, Hai-long et al. Effects of pre-ozonation on organic matter removal by coagulation with IPF-PACl. **Journal of Environmental Sciences**, Science Press e IOS Press, v. 18, n. 3, p. 453–458, 2006. Citado 2 vez na página 95.
- LIU, Hailong; CHEN, Lu; JI, Li. Ozonation of ammonia at low temperature in the absence and presence of MgO. **Journal of hazardous materials**, Elsevier, v. 376, p. 125–132, 2019. Citado 1 vez na página 88.
- LIU, Zhe et al. Impact of Al-based coagulants on the formation of aerobic granules: Comparison between poly aluminum chloride (PAC) and aluminum sulfate (AS). **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 685, p. 74–84, 2019. Citado 5 vezes nas páginas 14, 65, 70, 71, 78.
- LIU, Zhouzhou et al. Enhanced coagulation of low-turbidity micro-polluted surface water: properties and optimization. **Journal of environmental management**, Elsevier, v. 233, p. 739–747, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 10, 14.

LV, Miao et al. Roles of magnetic particles in magnetic seeding coagulation-flocculation process for surface water treatment. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 212, p. 337–343, 2019. Citado 1 vez na página 61.

MAJED, Nehreen; KAPADIA, Abizer Yousuf. Evaluating the Coagulation Potential of Different River Water Samples of Dhaka City. In: AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS RESTON, VA. WORLD Environmental and Water Resources Congress 2018: Water, Wastewater, and Stormwater; Urban Watershed Management; Municipal Water Infrastructure; and Desalination and Water Reuse. [S.l.: s.n.], 2018. P. 276–287. Citado 3 vezes nas páginas 15, 72, 73.

MANSOURI, Lobna et al. A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water. **Journal of hazardous materials**, Elsevier, v. 363, p. 401–411, 2019. Citado 7 vezes nas páginas 2, 53, 85, 87, 95, 97.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P; TCHOBANOGLIOUS, Georg. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 1979. v. 4. Citado 1 vez na página 16.

MIKLOS, David B et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **Water research**, Elsevier, v. 139, p. 118–131, 2018. Citado 1 vez na página 22.

MILLER, G Wade. **An assessment of ozone and chlorine dioxide technologies for treatment of municipal water supplies**. [S.l.]: Environmental Protection Agency, Office of Research e Development . . ., 1978. v. 1. Citado 1 vez nas páginas 25, 27.

MIRANDA, Luis Alcides Schiavo; MONTEGGIA, LO. Sistemas e processos de tratamento de águas de abastecimento. **Porto Alegre:[sn]**, 2007. Citado 1 vez na página 9.

MONDARDO, Renata Iza; SENS, Mauricio Luiz; MELO FILHO, Luiz Carlos de. Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, SciELO Brasil, v. 11, n. 4, p. 337–342, 2006. Citado 1 vez na página 53.

MORTADI, A et al. Complex electrical conductivity as a new technique to monitor the coagulation-flocculation processes in the wastewater treatment of the textile Industry. **Water Resources and Industry**, Elsevier, v. 24, p. 100130, 2020. Citado 1 vez na página 103.

NAKADA, Liane Yuri Kondo; DOS SANTOS, Luciana Urbano; GUIMARÃES, José Roberto. Pre-ozonation of surface water: An effective water treatment process to reduce the risk of infection by Giardia in drinking water.

Environmental Pollution, Elsevier, v. 266, p. 115144, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 22, 24, 26.

NAKADA, Liane Yuri Kondo; FRANCO, Regina Maura Bueno et al. Pre-ozonation of source water: Assessment of efficacy against *Giardia duodenalis* cysts and effects on natural organic matter. **Chemosphere**, Elsevier, v. 214, p. 764–770, 2019. Citado 0 vez na página 30.

NIDHEESH, PV et al. An overview on combined electrocoagulation/degradation processes for the effective treatment of water and wastewater. **Chemosphere**, Elsevier, p. 127907, 2020. Citado 1 vez na página 9.

NOTA de esclarecimento. **CEDAE**, 2020. Disponível em:

<<https://www.cedae.com.br/Noticias/detalhe/cedae-e-uerj-em-parceria-pela-sustentabilidade/id/393>>. Citado 1 vez na página 1.

NOVOTNÁ, Kateřina et al. Consequences of ozonation for the limited coagulation of non-proteinaceous AOM and formation of aldehydes as ozonation by-products.

Journal of Environmental Chemical Engineering, Elsevier, v. 8, n. 6, p. 104455, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 20, 21, 24, 34.

NOWACKA, Anna; WŁODARCZYK-MAKUŁA, Maria; MACHERZYŃSKI, Bartłomiej. Comparison of effectiveness of coagulation with aluminum sulfate and pre-hydrolyzed aluminum coagulants. **Desalination and Water Treatment**, Taylor & Francis, v. 52, n. 19-21, p. 3843–3851, 2014. Citado 1 vez na página 68.

OLIVEIRA, HA et al. Separation of emulsified crude oil in saline water by flotation with micro-and nanobubbles generated by a multiphase pump. **Water Science and Technology**, IWA Publishing, v. 76, n. 10, p. 2710–2718, 2017. Citado 1 vez na página 114.

ORGANIZATION, World Health et al. Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum. World Health Organization, 2017. Citado 1 vez na página 2.

ORHON, Kemal B et al. Triclosan removal from surface water by ozonation-Kinetics and by-products formation. **Journal of environmental management**, Elsevier, v. 204, p. 327–336, 2017. Citado 1 vezes nas páginas 30, 53.

OZONIA. Loftsme Bridge, Yorkshire Water Services Ozone Plant, 2000. Disponível em: <https://sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/OZONIA%5C%202000%5C%20zone%5C%20Plant.pdf>. Citado 1 vezes nas páginas 27, 28.

PARANÁ decreta situação de emergência hídrica, após mais de 10 meses de estiagem.

G1 Paraná e RPC Curitiba, 2020. Disponível em:

<<https://g1.globo.com/pr/parana/noticia/2020/05/07/parana-decreta-situacao-de-emergencia-hidrica-apos-mais-de-10-meses-de-estiagem.ghtml>>. Citado 1 vez na página 1.

- PARANÁ vive a maior crise hídrica dos últimos 20 anos. **Folha de Londrina**, 2020. Disponível em: <<https://www.folhadelondrina.com.br/geral/parana-vive-maior-crise-hidrica-dos-ultimos-20-anos-2991089e.html>>. Citado 1 vez na página 5.
- PARK, Hoon-Soo et al. Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate. **Water Research**, Elsevier, v. 35, n. 11, p. 2607–2614, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 34, 107.
- PERRY, Robert H. Chemical engineers' handbook, 2008. Citado 1 vez na página 115.
- PIRBAZARI, Massoud et al. GAC adsorber design protocol for the removal of off-flavors. **Water Research**, Elsevier, v. 27, n. 7, p. 1153–1166, 1993. Citado 1 vez na página 34.
- QADAFI, Muammar; NOTODARMOJO, Suprihanto; ZEVI, Yuniati. Effects of microbubble pre-ozonation time and pH on trihalomethanes and haloacetic acids formation in pilot-scale tropical peat water treatments for drinking water purposes. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 747, p. 141540, 2020. Citado 5 vezes nas páginas 24, 25, 79, 82, 92.
- RAKNESS, Kerwin L. Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design. **Operation and Optimization, American Water Works Association, Denver, Co**, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 27, 38.
- _____. _____. [S.l.: s.n.], 2011. Citado 9 vezes nas páginas 2, 25, 26, 29, 34–37, 39.
- RAKNESS, Kerwin et al. Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. Taylor & Francis, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 54, 56.
- RENAULT, Francois et al. Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, Elsevier, v. 45, n. 5, p. 1337–1348, 2009. Citado 1 vez na página 78.
- RICHARDSON, Susan D; KIMURA, Susana Y. Emerging environmental contaminants: challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology & Innovation**, Elsevier, v. 8, p. 40–56, 2017. Citado 1 vez na página 2.
- RICHTER, Carlos A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. [S.l.]: Edgard Blucher, 2009. Citado 9 vezes nas páginas 7, 8, 10, 11, 18–20.
- RODRIGUES, Cristiane Oliveira. Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas floculantes e aplicações na separação de partículas modeladas por flotação, 2010. Citado 0 vez na página 17.

RONDEAU, Virginie et al. Aluminum and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort. **American journal of epidemiology**, Oxford University Press, v. 169, n. 4, p. 489–496, 2009. Citado 1 vez na página 2.

SALEEM, Mussarat; BACHMANN, Robert Thomas. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Elsevier, v. 72, p. 281–297, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 2, 64, 68.

SÁNCHEZ-MARTIN, J; GONZÁLEZ-VELASCO, M; BELTRÁN-HEREDIA, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 165, n. 3, p. 851–858, 2010. Citado 1 vez na página 64.

SANEPAR, Companhia de Saneamento do Paraná. Licitações: Bens e Serviços, 2020. Disponível em: <<http://licitacoes.sanepar.com.br>>. Citado 2 vez na página 141.

_____. Sanepar identifica anomalia na captação de água no rio Iguaçu e suspende abastecimento, 2020. Disponível em: <<http://www.sanepar.com.br>>. Citado 1 vez na página 1.

_____. TURBIDEZ NO MANANCIAL PARALISA O ABASTECIMENTO EM 24 BAIROS, 2020. Disponível em: <<http://site.sanepar.com.br/utilidade-publica/turbidez-no-manancial-paralisa-o-abastecimento-em-24-bairros>>. Citado 1 vez na página 1.

_____. TURBIDEZ NO MANANCIAL PARALISA O ABASTECIMENTO EM 7 BAIROS, 2020. Disponível em: <<http://site.sanepar.com.br/utilidade-publica/turbidez-afeta-producao-de-agua-no-abastecimento-em-7-bairros>>. Citado 1 vez na página 1.

SCIPIONI, Bruna. Avaliação da interferência antrópica na bacia do alto e médio Iguaçu, utilizando contaminantes emergentes como indicadores de qualidade da água, 2018. Citado 1 vez na página 60.

SEOUL, Waterworks Authority. Clean, Tasty Arisu, 2015. Disponível em: <https://arisu.seoul.go.kr/sudo_eng/sub/quality/tastyArisu.jsp>. Citado 1 vez na página 27.

SETAREH, Parastoo et al. Coupling effect of ozone/ultrasound with coagulation for improving NOM and turbidity removal from surface water. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, v. 37, p. 101340, 2020. Citado 8 vezes nas páginas 25, 34, 35, 93, 95, 96, 100.

SILLANPÄÄ, Mika et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. **Chemosphere**, Elsevier, v. 190, p. 54–71, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 10, 92.

SILVA, Renato; CADORIN, Luciana; RUBIO, Jorge. Sulphate ions removal from an aqueous solution: I. Co-precipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts. **Minerals engineering**, Elsevier, v. 23, n. 15, p. 1220–1226, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 14, 65, 68.

SINCERO, Arcadio P.; SINCERO, Gregoria A. PHYSICAL–CHEMICAL TREATMENT OF WATER AND WASTEWATER, 2003. Citado 1 vez na página 16.

SMEETS, PWMH; MEDEMA, GJ; VAN DIJK, JC. The Dutch secret: how to provide safe drinking water without chlorine in the Netherlands. **Drinking Water Engineering and Science**, Copernicus GmbH, v. 2, n. 1, p. 1, 2009. Citado 1 vez na página 25.

SNIS, Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (Brazil). **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos**. [S.l.]: Ministério do Planejamento e Orçamento, Secretaria de Política Urbana . . . , 2019. Citado 1 vez na página 5.

SRINIVASAN RANGESH; SORIAL, George A. Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review. **Journal of Environmental Sciences**, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 1–13, 2011. Citado 1 vez na página 34.

STYLIANOU, SK et al. Development of bubble-less ozonation and membrane filtration process for the treatment of contaminated water. **Journal of Membrane Science**, Elsevier, v. 492, p. 40–47, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 85, 95.

SUN, Yongjun et al. Evaluation and optimization of enhanced coagulation process: Water and energy nexus. **Water-Energy Nexus**, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 25–36, 2019. Citado 1 vez na página 92.

TABLA-HERNANDEZ, J et al. Impacts on water quality by in situ induced ozone-oxygen oxidation in a polluted urban reservoir. **Science of The Total Environment**, Elsevier, p. 139364, 2020. Citado 1 vez na página 89.

TANG, Hongxiao; XIAO, Feng; WANG, Dongsheng. Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by PACl and alum: A critical review. **Advances in colloid and interface science**, Elsevier, v. 226, p. 78–85, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 61, 71.

TEODOSIU, Carmen et al. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment. **Journal of cleaner production**, Elsevier, v. 197, p. 1210–1221, 2018. Citado 1 vez na página 9.

TIAN, Ya-Ya et al. Degradation of prometryn in *Ruditapes philippinarum* using ozonation: Influencing factors, degradation mechanism, pathway and toxicity assessment.

Chemosphere, Elsevier, v. 248, p. 126018, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 92, 97.

TOSHIBA. Toshiba's Ozone Technology provides Water Purification, 2020. Disponível em: <<https://www.toshiba.co.jp/infrastructure/en/social/water-environmental/solution-product/water-supply/ozone-generator.htm>>. Citado 2 vezes nas páginas 27, 28.

US EPA, United States Environmental Protection Agency. Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection, 1999. Disponível em:

<<https://www3.epa.gov/npdes/pubs/ozon.pdf>>. Citado 1 vez na página 27.

USEPA. **Environmental Protection 4304T**. [S.l.: s.n.], 2017. Citado 1 vez na página 2.

_____. **Water Treatment Manual: Disinfection**. [S.l.: s.n.], 2011. Citado 6 vezes nas páginas 18, 21–24, 35, 73.

VIANNA, Marcos Rocha. Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água. In: **HIDRÁULICA aplicada às estações de tratamento de água**. [S.l.]: Instituto de Engenharia Aplicada, 1992. Citado 4 vezes nas páginas 10, 14, 15, 18, 61.

VON GUNTEN, Urs. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water research**, Elsevier, v. 37, n. 7, p. 1443–1467, 2003. Citado 6 vezes nas páginas 36, 87, 88, 90, 92, 97.

VON SONNTAG, Clemens; VON GUNTEN, Urs. **Chemistry of ozone in water and wastewater treatment**. [S.l.]: IWA publishing, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 25, 26, 31, 32.

WATERONE. Ozone Treatment Facilities, 2020. Disponível em: <<https://www.waterone.org/community/project-updates/ozone-treatment-facilities>>. Citado 1 vez na página 28.

WATERONLINE. Oxelia: An Ozone-Enhanced Biologically Active Filtration System, 20-? Disponível em: <<https://www.wateronline.com/doc/oxelia-an-ozone-enhanced-biologically-active-filtration-system-0001>>. Citado 1 vez na página 28.

WATSON, Susan B et al. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME. **Water Research**, Elsevier, v. 34, n. 10, p. 2818–2828, 2000. Citado 1 vez na página 34.

WHO, World Health Organization et al. WHO guidelines for drinking water quality training pack, 2001. Citado 1 vez na página 25.

WINNIPEG. **Water treatment program**. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <<https://winnipeg.ca/waterandwaste/water/treatment/plant.stm>>. Citado 0 vez na página 27.

WORLD, Water. **Drinking Water Plant Is World's Largest Ozone Installation.**

[S.l.: s.n.], 2017. Disponível em: <<https://www.waterworld.com/drinking-water/treatment/article/16191858/drinking-water-plant-is-worlds-largest-ozone-installation>>. Citado 0 vez na página 27.

XUE, Yuxiang et al. Application of a green coagulant with PACl in efficient purification of turbid water and its mechanism study. **Journal of Environmental Sciences**, Elsevier, v. 81, p. 168–180, 2019. Citado 1 vez na página 67.

YAN, Mingquan et al. Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North-China source water. **Chemosphere**, Elsevier, v. 69, n. 11, p. 1695–1702, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 34, 95, 105.

YANG, Jong-Sheng; YUAN, Dong-Xing; WENG, Tzu-Pao. Pilot study of drinking water treatment with GAC, O3/BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan. **Desalination**, Elsevier, v. 263, n. 1-3, p. 271–278, 2010. Citado 1 vez na página 113.

YANG, Kai et al. Comparison of micropollutants' removal performance between pre-ozonation and post-ozonation using a pilot study. **Water research**, Elsevier, v. 111, p. 147–153, 2017. Citado 1 vez na página 96.

YANG, Ying et al. Effect of primary flocculant type on a two-step flocculation process on iron ore fine tailings under alkaline environment. **Minerals Engineering**, Elsevier, v. 132, p. 14–21, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 18, 64, 76.

YAO, Weikun et al. Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/O3, and an electro-peroxone process. **Water research**, Elsevier, v. 138, p. 106–117, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 1, 2, 30.

YU, Wenzheng et al. Dependence of floc properties on coagulant type, dosing mode and nature of particles. **water research**, Elsevier, v. 68, p. 119–126, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 14, 61.

YUHENG, Wang et al. Influences of various aluminum coagulants on algae floc structure, strength and flotation effect. **Procedia Environmental Sciences**, Elsevier, v. 8, p. 75–80, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 14, 68, 78.

ZHANG, Zhen et al. Coagulation of low temperature and low turbidity water: Adjusting basicity of polyaluminum chloride (PAC) and using chitosan as coagulant aid. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 206, p. 131–139, 2018. Citado 1 vez na página 92.

ZHAO, YX et al. Comparison of coagulation behavior and floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl4) and polyaluminum chloride (PACl) with surface water treatment. **Chemical engineering journal**, Elsevier, v. 166, n. 2, p. 544–550, 2011. Citado 1 vez na página 67.

ZHOU, Zhiwei et al. Coagulation efficiency and flocs characteristics of recycling sludge during treatment of low temperature and micro-polluted water. **Journal of Environmental Sciences**, Elsevier, v. 24, n. 6, p. 1014–1020, 2012. Citado 1 vez na página 92.

ZIN, Nur Shaylinda Mohd et al. Application of a pre-hydrolyzed iron coagulant on partially stabilized leachate. **Desalination and Water Treatment**, Taylor & Francis, v. 54, n. 11, p. 2951–2958, 2015. Citado 1 vez na página 68.

APÊNDICES

**APÊNDICE A – RESULTADOS DO EFEITO DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NA
REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COAGULANTE**

TABELA 33 – Remoção de turbidez comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração do coagulante em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

pH	PAC	Turbidez					EF	PAC	Turbidez			EF	PAC	Turbidez			EF
		Bruta	FQ	EF	OFQ	EF			Bruta	OFQ	EF			Bruta	OFQ	EF	
	mg.L ⁻¹	UNT	UNT	%	UNT	%		mg.L ⁻¹	UNT	UNT	%		mg.L ⁻¹	UNT	UNT	%	
		5 min - 100%					5 min - 90%					5 min - 80%					
4	20	21	17	22	6	70	18	22	4	80	16	22	4	82			
6	20	22	6	75	3	88	18	23	3	89	16	23	2	90			
7	22	27	3	90	2	93	20	26	3	89	18	28	2	93			
8	22	27	2	93	2	93	20	27	1	95	18	29	1	95			
10	22	28	2	93	1	95	20	29	1	96	18	28	1	95			
		10 min - 100%					10 min - 90%					10 min - 80%					
4	40	40	5	88	5	88	36	40	1	97	32	39	1	96			
6	37	43	10	75	11	74	33	41	14	67	30	39	8	81			
7	22	29	3	91	2	94	20	29	2	94	18	28	1	95			
8	37	44	19	53	21	53	33	43	14	68	30	43	7	84			
10	31	28	3	91	2	95	28	28	2	94	25	28	3	91			
		20 min - 100%					20 min - 90%					20 min - 80%					
4	31	24	3	88	6	76	28	24	4	82	25	25	4	84			
6	20	19	4	77	2	90	18	19	2	85	16	18	2	91			
7	20	11	3	81	0	97	18	12	1	95	16	12	1	95			
8	30	39	3	93	1	97	27	39	1	97	24	39	2	96			
10	30	33	13	61	2	94	27	34	3	92	24	33	3	91			
		30 min - 100%					30 min - 90%					30 min - 80%					
4	30	34	7	81	2	95	27	34	3	92	24	34	1	96			
6	33	50	8	83	1	97	30	57	2	97	26	63	1	98			
7	20	10	3	78	1	91	18	10	0	96	16	10	1	95			
8	33	34	9	73	1	97	30	35	2	95	26	35	1	97			
10	33	33	11	67	1	97	30	32	1	95	26	32	2	95			

Legenda: PAC: concentração de coagulante aplicado; FQ: água tratada pelo processo físico-químico; OFQ: água tratada pelo processo de ozonização seguido do físico-químico; EF: eficiência de remoção

TABELA 34 – Pré-ozonização. Eficiência de remoção de cor comparativa entre os processos OFQ e FQ. Efeito da variação da concentração de coagulante em diferentes valores de pH (4–10) e tempos de aborbulhamento (5–30 min) no processo OFQ. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

pH	PAC	Cor					PAC	Cor			EF	PAC	Cor			EF
		Bruta	FQ	EF	OFQ	EF		Bruta	OFQ				Bruta	OFQ		
	mg.L ⁻¹	1	1	%	1	%	mg.L ⁻¹	1	1	%	mg.L ⁻¹	1	1	%		
		5 min - 100%					5 min - 90%				5 min - 80%					
4	20	159	121	27	42	72	18	165	30	82	16	167	27	84		
6	20	174	40	78	18	90	18	175	15	92	16	178	14	92		
7	22	208	25	88	16	93	20	201	17	92	18	207	18	92		
8	22	199	20	90	17	91	20	198	14	93	18	208	16	93		
10	22	207	30	85	21	90	20	206	18	91	18	207	18	91		
		10 min - 100%					10 min - 90%				10 min - 80%					
4	40	311	38	88	51	84	36	310	48	85	32	309	49	84		
6	37	294	80	72	65	78	33	294	79	73	30	295	44	85		
7	22	206	25	89	13	94	20	205	12	94	18	206	12	94		
8	37	290	133	55	131	55	33	298	82	72	30	306	36	88		
10	31	287	34	88	11	96	28	288	14	95	25	288	21	93		
		20 min - 100%					20 min - 90%				20 min - 80%					
4	31	248	33	87	38	85	28	247	25	90	25	246	27	89		
6	20	189	38	79	17	90	18	189	20	87	16	190	13	94		
7	20	117	34	75	4	97	18	118	1	99	16	119	13	90		
8	30	242	36	85	14	94	27	240	16	93	24	238	20	92		
10	30	238	98	59	13	95	27	236	26	89	24	236	26	89		
		30 min - 100%					30 min - 90%				30 min - 80%					
4	30	221	43	82	17	92	27	226	22	90	24	231	15	94		
6	33	344	72	78	20	94	30	373	13	97	26	403	16	96		
7	20	112	34	73	4	97	18	109	2	98	16	107	3	98		
8	33	222	102	57	9	96	30	234	16	93	26	238	10	96		
10	33	272	120	56	14	95	30	269	18	93	26	273	19	93		

Legenda: PAC: concentração de coagulante aplicado; 1: Unidade de medida de cor (mgPtCo/L); OFQ: água tratada pelo processo de ozonização seguido do físico-químico; FQ: água tratada pelo processo físico-químico; EF: eficiência de remoção

TABELA 35 – Comparativo entre a variação da condutividade com os processos PO e OFQ. Efeito de diferentes valores de pH (4–10), tempos de aborbulhamento (5–30 min) e concentração de coagulante aplicada nos processos. Temperatura média: 22°C; Produção de ozônio: 2 mg.L⁻¹

pH	PAC	Condutividade			PAC	Condutividade			PAC	Condutividade		
		Bruta	PO	OFQ		Bruta	PO	OFQ		Bruta	PO	OFQ
	mg.L ⁻¹	μ S/cm	μ S/cm	μ S/cm	mg.L ⁻¹	μ S/cm	μ S/cm	μ S/cm	mg.L ⁻¹	μ S/cm	μ S/cm	μ S/cm
5 min - 100%				5 min - 90%				5 min - 80%				
4	20	434	480	581	18	431	375	485	16	382	400	498
6	20	334	334	449	18	334	329	428	16	333	331	426
7	22	399	395	533	20	399	382	512	18	398	392	510
8	22	397	399	540	20	397	398	534	18	397	399	495
10	22	460	512	648	20	455	510	640	18	455	507	630
10 min - 100%				10 min - 90%				10 min - 80%				
4	40	299	369	629	36	301	379	652	32	302	374	598
6	37	309	333	535	33	309	332	503	30	310	325	502
7	22	383	387	526	20	384	388	515	18	382	388	498
8	37	309	305	516	33	309	307	503	30	310	303	488
10	31	488	582	813	28	487	590	788	25	487	580	765
20 min - 100%				20 min - 90%				20 min - 80%				
4	31	487	631	822	28	488	589	772	25	488	582	720
6	20	457	530	572	18	458	498	586	16	459	493	543
7	20	430	426	445	18	430	421	441	16	430	423	439
8	30	353	370	390	27	354	356	384	24	356	355	377
10	30	275	370	392	27	276	372	398	24	277	371	389
30 min - 100%				30 min - 90%				30 min - 80%				
4	30	250	578	499	27	251	311	339	24	252	308	331
6	33	399	430	458	30	399	433	460	26	399	434	439
7	20	425	410	444	18	427	422	442	16	430	424	434
8	33	398	415	450	30	399	421	426	26	399	414	435
10	33	385	538	552	30	392	558	562	26	391	548	573

Legenda: PAC: concentração de coagulante aplicado; PO: água tratada pelo processo de ozonização; OFQ: água tratada pelo processo de ozonização seguido do físico-químico

APÊNDICE B – MEMÓRIA DE CÁLCULO DO CONSUMO DE INSUMOS

Os dados utilizados para o cálculo do consumo de insumos foram os seguintes:

- Vazão da ETA Iguaçu: 3.800 L.s^{-1} ;
- Concentração média estimada de PAC: 35 mg.L^{-1} ;
- Concentração média de Cloro utilizado na cloração final: $3,4 \text{ mg.L}^{-1}$;
- Concentração média de Cloro utilizado na Pré-cloração: $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$;
- Potência do compressor de ar: 4 kW;
- Potência da produção de oxigênio: $0,85 \text{ kWh/m}^3$, quando produzido de 2,6 a $20 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ de oxigênio;
- Potência da lâmpada UV: 22 W.

A seguir são apresentados os cálculos realizados de modo a descobrir o consumo de coagulante, de oxidante e desinfetante utilizado nos tratamentos avaliados:

Consumo de PAC

$$\text{ConsumoPAC} = \frac{\text{PAC} \times Q \times 3.800}{1.000.000} \quad (\text{B.1})$$

Onde:

Consumo PAC: Consumo de coagulante (kg.h^{-1});

PAC: Concentração de PAC (mg.L^{-1});

Q: Vazão da ETA (L.s^{-1}).

Para concentração com 100% do coagulante PAC:

$$\frac{35 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 3.800 \frac{\text{L}}{\text{s}} \times 3.600}{1.000.000} = 478,80 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (\text{B.2})$$

Para concentração com 80% do coagulante PAC:

$$478,80 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 0,8 = 383,04 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (\text{B.3})$$

Consumo de cloro

$$ConsumoCl = \frac{Cl \times Q \times 3.600}{1.000.000} \quad (B.4)$$

Onde:

Consumo Cl: Consumo de cloro ($kg.h^{-1}$);

Cl: Concentração de Cloro ($mg.L^{-1}$);

Q: Vazão da ETA ($L.s^{-1}$).

Para desinfecção:

$$\frac{3,4 \frac{mg}{L} \times 3.800 \frac{L}{s} \times 3.600}{1.000.000} = 46,51 \frac{kg}{h} \quad (B.5)$$

Para pré-cloração:

$$\frac{1,4 \frac{mg}{L} \times 3.800 \frac{L}{s} \times 3.600}{1.000.000} = 19,15 \frac{kg}{h} \quad (B.6)$$

Consumo de energia do compressor

$$Consumo = Pot \times tempo \quad (B.7)$$

Onde:

Consumo: Consumo energético do equipamento (kWh);

Pot: Potência do equipamento (kW);

tempo: Tempo de uso (hora).

Compressor de ar:

$$4kW \times 1h = 4kWh \quad (B.8)$$

Reator com a lâmpada UV:

$$\frac{22W \times 1h}{1.000} = 0,02kWh \quad (B.9)$$

Consumo de energia da produção de oxigênio

$$C.Energia = UsinaO_2 \times Q_{prod} \times tempo \quad (B.10)$$

Onde:

C.Energia: Consumo de energia da produção de oxigênio (kWh);

Usina O₂: Consumo energético da usina de oxigênio (kWh/m³);

Q_{prod}: Vazão de oxigênio produzido (m³/h);

tempo: Tempo de uso (hora).

$$0,85 \frac{kWh}{m^3} \times 20 \frac{m^3}{h} \times 1h = 17kWh \quad (B.11)$$

Consumo para gerar O₃ = 4 kWh + 17 kWh + 0,02 kWh = 21,02 kWh

Custo por dia de insumo

$$Custo = Consumo \times Valor \times Dia \quad (B.12)$$

Onde:

Custo: Valor do insumo gasto por dia (R\$/dia);

Consumo: Consumo de insumo (kg/h);

Valor: Valor do insumo (R\$);

Dia: Tempo de uso (24 horas).

Custo do consumo de PAC por dia

1 kg de PAC custa R\$ 2,90 - SANEPAR (2020a)

Para concentração com 100% do coagulante PAC:

$$478,80kg \times R\$2,90 \times 24horas = R\$33.324,48/dia \quad (B.13)$$

Para concentração com 80% do coagulante PAC:

$$383,04kg \times R\$2,90 \times 24horas = R\$26.659,58/dia \quad (B.14)$$

Custo por dia de cloro

1 Cilindro de Cloro (900kg) custa R\$ 6.500,00 - SANEPAR (2020a)

Para desinfecção:

$$46,51kg \times R\$7,22 \times 24horas = R\$8.059,60/dia \quad (B.15)$$

Para pré-cloração:

$$19,15kg \times R\$7,22 \times 24horas = R\$3.318,66/dia \quad (B.16)$$

Custo por dia de ozônio

1 kWh custa R\$ 0,69563 - ANEEL (2020)

$$21,02kWh \times R\$0,69563 \times 24horas = R\$350,96 \quad (B.17)$$

TABELA 36 – Simulação comparativa dos custos de insumos para os processos FQ e OFQ (com aplicação de 100% e 80%) associados a cloração para ETA Iguçu. Concentração de ozônio de 2 mg.L⁻¹ de O₃

FQ + Cloro	OFQ + Cloro (80% de coagulante)	OFQ + Cloro (100% de coagulante)
R\$ 33.324,48 (PAC)	R\$ 26.659,58 (PAC 80%)	R\$ 33.324,48 (PAC 100%)
R\$ 8.062,08 (Cloração final)	R\$ 8.062,08 (Cloração final)	R\$ 8.062,08 (Cloração final)
R\$ 3.319,68 (Pré-cloração)	R\$ 312,81 (Ozônio)	R\$ 312,81 (Ozônio)
R\$ 44.706,24 (Total/dia)	R\$ 35.031,99 (Total/dia)	R\$ 41.696,89 (Total/dia)

APÊNDICE C – MEMÓRIA DE CÁLCULO DO REATOR

Os dados utilizados para o cálculo do reator hidráulico serpentinado foram os seguintes: variação da vazão da piloto: 0,25–1 m³/h; diâmetro do tubo analisado: 100 mm (96,4 mm diâmetro interno).

Com base no diâmetro de tubo adotado (100 mm), no tempo de contato de 30 min e na menor vazão (0,25 m³/h), foi calculado o volume total de água tratado, com base na Equação a seguir:

$$V_{30min} = \frac{1,0 \frac{m^3}{h}}{2} = 0,125 m^3 \quad (C.1)$$

Com base neste volume de água, foi calculado qual o comprimento (L) da tubulação necessário, utilizando a Equação a seguir:

$$L = \frac{0,125 m^3}{7 \times 10^{-3} m} = 17,13 m (\text{adotar : } 17 m) \quad (C.2)$$

Com base no comprimento de 17,0 m adotado para o reator, foram calculados os tempos de contato para 4 diferentes vazões que podem ser utilizadas na planta piloto. Os resultados são mostrados na Tabela 37.

$$T_{min} = \frac{V(m/s)}{L(m)} \quad (C.3)$$

TABELA 37 – Resultados do cálculo do comprimento necessário da tubulação de acordo com o tempo de contato e vazão.

Vazão (m ³ /h)	Velocidade (m/h)	Tempo de contato min
0,25	34,25	30
0,50	68,55	15
0,75	102,80	10
1,00	137,10	7