

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

FERNANDA SCUISSIATTO MARES DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS UV/H₂O₂ E UV/PAA NA
DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL E 2-MIB/GEOSMINA EM
ÁGUA DE ABASTECIMENTO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2012

FERNANDA SCUISSIATTO MARES DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS UV/H₂O₂ E UV/PAA NA
DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL E 2-MIB/GEOSMINA EM
ÁGUA DE ABASTECIMENTO**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fátima de Jesus Bassetti

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Adriane Martins de Freitas

CURITIBA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S729 Souza, Fernanda Scuiatti Mares de
Avaliação dos processos oxidativos UV/H₂O₂ e UV/PAA na degradação de matéria orgânica natural e 2-MIB/geosmina em água de abastecimento / Fernanda Scuiatti Mares de Souza. — 2012.
126 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Fátima de Jesus Bassetti.

Co-orientador: Marcio Barreto.

Co-orientadora: Adriane Martins de Freitas.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia ambiental, Curitiba, 2012.

Bibliografia: f. 117-126.

1. Processos oxidativos. 2. Humo. 3. Trihalometanos. 4. Água - Purificação. 5. Química – Dissertações. I. Bassetti, Fátima de Jesus, orient. II. Barreto, Marcio, co-orient. III. Freitas, Adriane Martins, co-orient. IV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. V. Título.

CDD (22. ed.) 363.7

Biblioteca Central da UTFPR, Campus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDA SCUISSIATTO MARES DE SOUZA

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS UV/H₂O₂ E UV/PAA NA DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL E 2-MIB/GEOSMINA EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO

Dissertação aprovada como requisito para a obtenção do grau de mestre no programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Fatima de Jesus Bassetti
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Membro:

Prof. Dr. Flávio Bentes Freire
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Membro:

Prof^a. Dr^a. Josmaria Lopes Morais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Curitiba, 26 de outubro de 2012

AGRADECIMENTOS

À professora Fátima de Jesus Bassetti, pela orientação, confiança e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos professores Márcio Barreto e Adriane Martins de Freitas, pela orientação, incentivo, amizade e todo conhecimento compartilhado.

A todos os professores e colaboradores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, que estiveram envolvidos diretamente ou indiretamente, e que propiciaram de alguma maneira o desenvolvimento do trabalho. Em especial, ao professor Júlio César de Azevedo pelo conhecimento compartilhado na área analítica de espectrofotometria em fluorescência.

À Peróxidos do Brasil Ltda., por ter sido o berço de novas ideias e inspirações, além de todo suporte técnico e financeiro. Também pelo apoio à área de pesquisa e desenvolvimento de novas aplicações, e pelo aceite da proposta de estudo relevando acima de tudo a confiança depositada.

Aos colaboradores dos Laboratórios de Controle e Desenvolvimento, da Peróxidos do Brasil Ltda., pela dedicação, auxílio e suporte na condução dos ensaios e análises.

À UMEX, pela parceria e suporte em relação à prática de oxidação avançada envolvendo reatores e equipamentos com radiação ultravioleta.

Ao TECPAR, pela colaboração e parceria no desenvolvimento e execução de métodos cromatográficos analíticos.

Aos mentores Carlos Couto e Roberto Nascimento, pelos ensinamentos, pelas discussões, pelo incentivo, pela confiança e pelo compartilhamento da vivência prática e real.

À toda minha família, pela paciência, pelo amor e pelo apoio incondicional em todos os momentos tanto de fracasso quanto de sucesso.

(...)

*We ran through the forest
We ran through the streams
We ran through the heather
'Till we ran in our dreams*

*When the fox had done running
At the end of the day
I'm ready to answer
I'm ready to pay
(...)*

"A coisa mais autêntica sobre nós é nossa capacidade de criar, de superar, de suportar, de transformar, de amar e de sermos gratos até mesmo no nosso sofrimento." Ben Okri

RESUMO

SOUZA, Fernanda S. M. Avaliação dos processos oxidativos avançados UV/H₂O₂ e UV/PAA na degradação de matéria orgânica natural e 2-MIB/geosmina em água de abastecimento. 2012. 126f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

O cloro é o agente desinfetante e oxidante mais utilizado no mundo em sistemas de tratamento de água. Entretanto, a aplicação de cloro em águas superficiais pode levar a formação de subprodutos de desinfecção, além da ineficiência do oxidante na degradação de micropoluentes. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência dos agentes peroxidados, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ácido peracético (PAA), em processo oxidativo avançado (POA) assistido por UVC, na degradação de matéria orgânica natural e 2-MIB e geosmina em água de abastecimento. A matriz utilizada foi água do rio Iraí, amostrada na região metropolitana de Curitiba/PR. Como pré-tratamento da água, foram abordadas as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, com o agente coagulante PAC. Os POAs foram realizados em reatores UVC com lâmpadas de baixa pressão, em modo batelada e modo contínuo. No tratamento UV/H₂O₂, eficiência máxima de redução nos valores de UVA₂₅₄ (92%) e fluorescência (95%), foram obtidas em modo contínuo após 15 minutos reacionais e 15 mg.L⁻¹ de H₂O₂, na ausência de 2-MIB/geosmina. A formação de TTHM foi reduzida, situando-se em 15,7 µg.L⁻¹. A degradação dos contaminantes 2-MIB e geosmina, após pré-tratamento e processo UV/H₂O₂, resultou em teores inferiores à 0,1 µg.L⁻¹. A presença do solvente metanol nos contaminantes-padrão foi considerada como fator interferente negativo ao processo UV/H₂O₂. No tratamento UV/PAA, verificou-se a contribuição negativa de CODNP inerente ao próprio oxidante. No entanto, o processo foi eficiente em até 89% na redução de intensidade de fluorescência, com formação de 21,5 µg.L⁻¹ de TTHM. A análise experimental indicou efeito positivo e significativo para a variável tempo de residência em todos os ensaios e POAs realizados. Em nenhum dos ensaios foi possível obter a mineralização total do conteúdo carbônico presente nas amostragens. Os tratamentos UV/H₂O₂ e UV/PAA apresentaram um perfil de resposta não-linear, sendo necessários ajustes para o enquadramento em modelo quadrático.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados, matéria orgânica natural, trihalometanos, tratamento de água

ABSTRACT

SOUZA, Fernanda S. M. Evaluation of advanced oxidation processes UV/H₂O₂ and UV/PAA on degradation of natural organic matter and 2-MIB/geosmin in supplying water. 2012. 126f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

As a disinfectant and an oxidizing agent, chlorine is the most used chemical in various water treatment plants all over the world. However, the application of chlorine in surface water may lead the formation of disinfection byproducts, furthermore, the inefficiency on micropollutants degradation. The main purpose of this work is to evaluate the efficiency of hydrogen peroxide (H₂O₂) and peracetic acid (PAA), in advanced oxidation process under UVC radiation, on degradation of natural organic matter and contaminants 2-MIB/geosmin in supplying water. The environmental matrix involved was water from Iraí River, located near Curitiba-PR. Water pretreatment included coagulation, flocculation and sedimentation operations at Jar Test equipment, with PAC as coagulant agent. Advanced oxidative treatments were executed at UV reactors, with low-pressure lamps, in batch and continuous mode. In UV/H₂O₂ treatment, maximum efficiency on UVA₂₅₄ reduction (92%) and fluorescence (95%), was obtained in continuous flowing mode, after 15 minutes (reaction time) and 15 mg.L⁻¹ of hydrogen peroxide, in the absence of 2-MIB and geosmin. The formation of total trihalomethanes was one of the lowest at 15.7 µg.L⁻¹. Degradation of pollutants 2-MIB and geosmin, after pretreatment and AOP UV/H₂O₂, ended in concentrations lower than 0.1 µg.L⁻¹. According to these UV/H₂O₂ tests, certain reduction was observed at efficiency results of all response factors monitored, since the presence of methanol intrinsic to the contaminant standard solution applied. In UV/PAA, was noticed some contribution of NPDOC provided by the own oxidizing agent (PAA). However, UV/PAA treatment was efficient at 89% according to fluorescence intensity reduction, associated with the formation of total trihalomethanes at 21.5 µg.L⁻¹. Experimental analysis indicated positive and significant effect for the variable retention time in all tests. None of the tests resulted in carbon complete mineralization. Treatment with UV/H₂O₂ and UV/PAA presented non-linear response profile, being necessary adjustments for quadratic fitting.

Keywords: advanced oxidation process, natural organic matter, trihalomethanes, water treatment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma esquemático do tratamento convencional de água.....	21
Figura 2. Fotografia aérea indicativa do local de amostragem de água e do ponto de captação da água do reservatório do Iraí.....	33
Figura 3. Fluxograma geral descritivo contendo as etapas do desenvolvimento experimental.	35
Figura 4. Reator UV de baixa pressão: (a) fotografia do reator Germetec e (b) desenho esquemático das partes que compõem esse tipo de reator.	39
Figura 5. Fluxograma de tratamento da água do rio Iraí em sequência completa....	41
Figura 6. Fotografia do sistema de tratamento avançado de água com reatores UV, operados com lâmpadas de baixa e média pressão.	42
Figura 7. Representação em 3D dos componentes do sistema de tratamento avançado de água.	43
Figura 8. Espectros de massa referentes aos compostos (a) 2-MIB e (b) geosmina.	50
Figura 9. Coeficiente de variação por parâmetro analisado durante a caracterização da água do rio Iraí nas 1 ^a . e 2 ^a . fases.	55
Figura 10. Espectros de varredura UV referentes às amostragens de água realizadas no rio Iraí.....	56
Figura 11. Gráfico ilustrativo da redução de turbidez após realização de Jar Test com diferentes concentrações de PAC.	58
Figura 12. Porcentagem de redução nos parâmetros CODNP, UVA ₂₅₄ e cor verdadeira comparativamente a turbidez final em função de diferentes concentrações de PAC.	59
Figura 13. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H ₂ O ₂ e PAA em relação à redução de UVA ₂₅₄ em água tratada.	60
Figura 14. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H ₂ O ₂ e PAA em relação à redução de CODNP em água tratada.....	61
Figura 15. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H ₂ O ₂ e PAA em relação à concentração final de ferro em água tratada.	62
Figura 16. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H ₂ O ₂ e PAA em relação à concentração final de manganês em água tratada.....	63

Figura 17. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H ₂ O ₂ e PAA em relação à concentração final de alumínio em água tratada.	64
Figura 18. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta degradação de CODNP no tratamento da água bruta UV/H ₂ O ₂	67
Figura 19. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de UVA ₂₅₄ no tratamento da água bruta UV/H ₂ O ₂	68
Figura 20. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de UVA ₂₅₄ no tratamento da água bruta UV/PAA.	71
Figura 21. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta degradação de CODNP do processo UV/H ₂ O ₂ em água pré-tratada.	74
Figura 22. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de UVA ₂₅₄ do processo UV/H ₂ O ₂ em água pré-tratada.	75
Figura 23. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de CODNP do processo UV/PAA em água pré-tratada.	79
Figura 24. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de UVA ₂₅₄ do processo UV/PAA em água pré-tratada.	80
Figura 25. Gráficos de contorno gerados a partir de MEE para avaliação da etapa de pré-oxidação com 5 concentrações distintas de H ₂ O ₂ e <i>Jar Test</i> : (a) água bruta; (b) 2,93 mg.L ⁻¹ ; (c) 5 mg.L ⁻¹ ; (d) 10 mg.L ⁻¹ ; (e) 15 mg.L ⁻¹ ; (f) 17,07 mg.L ⁻¹	83
Figura 26. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/H ₂ O ₂ modo contínuo para o fator resposta redução de UVA ₂₅₄	86
Figura 27. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/H ₂ O ₂ modo contínuo para o fator resposta redução de intensidade de fluorescência.	87

Figura 28. Gráficos de contorno gerados a partir de MEE referentes aos ensaios UV/H ₂ O ₂ de maior redução de intensidade de fluorescência: (a) ensaio 1 – 81,0%; (b) ensaio 4 – 73,3%; (c) ensaio 10 – 72,9%.	88
Figura 29. Gráficos de contorno gerados a partir de MEE referentes aos ensaios UV/H ₂ O ₂ de menor redução de intensidade de fluorescência: (a) ensaio 2 – 19,7%; (b) ensaio 5 – 20,3%; (c) ensaio 11 – 21,9%.	89
Figura 30. Gráfico comparativo entre concentração de THM formados após a etapa final de cloração e a redução de intensidade de fluorescência do pico C (sequência com POA UV/H ₂ O ₂ na presença de 2-MIB/geosmina).	90
Figura 31. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/H ₂ O ₂ modo contínuo para o fator resposta redução de UVA ₂₅₄ , na ausência dos contaminantes 2-MIB/geosmina.	96
Figura 32. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/H ₂ O ₂ modo contínuo para o fator resposta redução de intensidade de fluorescência, sem os contaminantes 2-MIB/geosmina.	96
Figura 33. Gráfico comparativo entre concentração de THM formados após a etapa final de cloração e a redução de intensidade de fluorescência do pico C (sequencia com POA UV/H ₂ O ₂ na ausência de 2-MIB/geosmina).	98
Figura 34. Fotografia ilustrativa da presença de algas, em momento de floração, na amostragem da água do rio Iraí.	100
Figura 35. Gráficos de contorno gerados a partir de MEE para avaliação da etapa de pré-oxidação com 5 concentrações distintas de H ₂ O ₂ /PAA e <i>Jar Test</i> : (a) água bruta; (b) 2,93/2,16 mg.L ⁻¹ ; (c) 5/3,63 mg.L ⁻¹ ; (d) 10/7,3 mg.L ⁻¹ ; (e) 15/11,1 mg.L ⁻¹ ; (f) 17,07/12,5 mg.L ⁻¹	104
Figura 36. Gráficos de contorno gerados a partir dos ensaios menos eficientes do tratamento oxidativo UV/PAA: (a) ensaio 2 – 54,7%; (b) ensaio 5 – 64,3%; (c) ensaio 11 – 72,4%; (d) ensaio 9 – 74,2%.	108
Figura 37. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/PAA modo contínuo para o fator resposta redução de UVA ₂₅₄	108
Figura 38. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/PAA modo contínuo para o fator resposta redução de intensidade de fluorescência.	109

Figura 39. Gráfico comparativo entre concentração de THM formados após a etapa final de cloração e a redução de intensidade de fluorescência do pico C (sequência com POA UV/PAA na ausência de 2-MIB/geosmina)..... 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificação técnica dos oxidantes peróxido de hidrogênio e ácido peracético.	34
Tabela 2. Caracterização das amostras de água do rio Iraí utilizadas na 1 ^a . fase. ..	52
Tabela 3. Caracterização das amostras de água do rio Iraí utilizadas na 2 ^a . fase. ..	53
Tabela 4. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/H ₂ O ₂ modo batelada com amostra bruta.	66
Tabela 5. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/PAA modo batelada com amostra bruta.	70
Tabela 6. Caracterização parcial da amostragem utilizada nos ensaios UV/H ₂ O ₂ e após pré-tratamento em <i>Jar Test</i>	72
Tabela 7. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/H ₂ O ₂ modo batelada com amostra pré-tratada em <i>Jar Test</i>	73
Tabela 8. Caracterização parcial da amostragem utilizada nos ensaios UV/PAA e após pré-tratamento em <i>Jar Test</i>	77
Tabela 9. Correção dos parâmetros monitorados após a adição de diferentes concentrações de PAA na água pré-tratada.	77
Tabela 10. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/PAA modo batelada com amostra pré-tratada em <i>Jar Test</i>	78
Tabela 11. Resultados analíticos verificados após o sequencial de pré-tratamento da amostra bruta com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	82
Tabela 12. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/H ₂ O ₂ modo contínuo com amostra pré-tratada em <i>Jar Test</i>	85
Tabela 13. Resultados analíticos verificados após o sequencial de pré-tratamento da amostra bruta com diferentes concentrações de H ₂ O ₂ , sem adição de 2-MIB e geosmina.	94
Tabela 14. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/H ₂ O ₂ modo contínuo com amostra pré-tratada em <i>Jar Test</i> , sem os padrões de 2-MIB e geosmina	95
Tabela 15. Resultados analíticos verificados após o sequencial de pré-tratamento da amostra bruta com diferentes concentrações de H ₂ O ₂ e PAA, sem adição de 2-MIB e geosmina.	102

Tabela 16. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/PAA modo contínuo com amostra pré-tratada em <i>Jar Test</i> , sem os padrões de 2-MIB e geosmina	106
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Principais subprodutos de desinfecção.....	26
Quadro 2. Reações elementares envolvendo formação de radicais no processo UV/H ₂ O ₂ , e constantes reacionais.....	29
Quadro 3. Publicações referentes à aplicação de POAs UV/H ₂ O ₂ no tratamento de águas superficiais.....	30
Quadro 4. Publicações referentes à aplicação de UV/PAA na desinfecção de águas residuárias.....	31
Quadro 5. Parâmetros analíticos, respectivas metodologia e equipamentos utilizados.....	45

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

2-MIB	– 2-metilisoborneol
BP	– baixa pressão
CCD	– <i>central composite design</i>
COD	– carbono orgânico dissolvido
CODNP	– carbono orgânico dissolvido não purgável
COT	– carbono orgânico total
MEE	– matriz de excitação-emissão
MON	– matéria orgânica natural
MP	– média pressão
PAA	– <i>peracetic acid</i>
PAC	– <i>polyaluminium chloride</i>
POA	– processos oxidativos avançados
RMN	- ressonância magnética nuclear
SUVA	– <i>specific ultraviolet absorbance</i>
THM	– trihalometanos
TTHM	- trihalometanos totais
UV	– radiação ultravioleta
UVA ₂₅₄	– <i>ultraviolet absorbance in 254 nm</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	17
1.2 JUSTIFICATIVA	19
1.3 OBJETIVOS	20
1.3.1 <i>Objetivo Geral</i>	20
1.3.2 <i>Objetivos Específicos</i>	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO	21
2.2 MICROCONTAMINANTES 2-MIB E GEOSMINA	22
2.3 MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (MON)	23
2.4 SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO E TRIHALOMETANOS	25
2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	27
2.5.1 <i>POAs em água de abastecimento</i>	28
2.5.1.1 UVC/H ₂ O ₂	28
2.5.1.2 UVC/PAA	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 MATRIZ AMBIENTAL DE ESTUDO	33
3.2 REAGENTES	34
3.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	35
3.3.1 <i>Caracterização da água bruta do rio Iraí</i>	36
3.3.2 <i>Ensaio preliminares em Jar Test, determinação da dosagem de coagulante e avaliação da etapa de pré-oxidação</i>	36
3.3.3 <i>Ensaio UVC/H₂O₂ e UVC/PAA em reator UV modo batelada</i>	38
3.3.4 <i>Ensaio UVC/H₂O₂ e UVC/PAA em reator UV modo contínuo</i>	40
3.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	45
3.4.1 <i>Parâmetros de Monitoramento</i>	45
3.4.1.1 Concentração de Metais	46
3.4.1.2 Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido	46
3.4.2 <i>Espectrometria de Absorção e Luminescência Molecular</i>	47
3.4.2.1 Absorbância em 254 nm (UVA ₂₅₄) e Absorbância Específica (SUVA)	47
3.4.2.2 Espectros de Emissão/Excitação de Fluorescência	48
3.4.3 <i>Análises Cromatográficas</i>	49
3.4.3.1 2-MIB e geosmina	49
3.4.3.2 Trihalometanos (THM)	50
3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	51

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA DO RIO IRAÍ	52
4.2 ENSAIOS PRELIMINARES EM <i>JAR TEST</i> PARA DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM DE COAGULANTE E AVALIAÇÃO DA PRÉ-OXIDAÇÃO	57
4.2.1 <i>Remoção de turbidez, UVA₂₅₄, CODNP e cor verdadeira</i>	57
4.2.2 <i>Avaliação da etapa de pré-oxidação com hipoclorito de sódio, H₂O₂ e PAA</i>	59
4.3 ENSAIOS EM REATOR UV MODO BATELADA COM AMOSTRA BRUTA	65
4.3.1 <i>Tratabilidade de água bruta por processo oxidativo avançado UV/H₂O₂</i>	65
4.3.2 <i>Tratabilidade de água bruta por processo oxidativo avançado UV/PAA</i>	69
4.4 ENSAIOS EM REATOR UV MODO BATELADA COM AMOSTRA PRÉ-TRATADA ...	72
4.4.1 <i>Pré-tratamento em Jar Test seguido de processo oxidativo avançado UV/H₂O₂</i> .	72
4.4.2 <i>Pré-tratamento em Jar Test seguido de processo oxidativo avançado UV/PAA</i> ..	76
4.5 ENSAIOS EM REATOR UV MODO CONTÍNUO COM AMOSTRA PRÉ-TRATADA COM ADIÇÃO DOS COMPOSTOS 2-MIB E GEOSMINA.....	81
4.5.1 <i>Pré-tratamento em Jar Test</i>	81
4.5.2 <i>Processo oxidativo avançado UV/H₂O₂</i>	84
4.5.2.1 CODNP	84
4.5.2.2 Redução de Aromaticidade	86
4.5.2.3 Formação de Trihalometanos após POA e cloração final.....	91
4.5.2.4 Degradação de 2-MIB e geosmina	92
4.6 ENSAIOS EM REATOR UV MODO CONTÍNUO COM AMOSTRA PRÉ-TRATADA SEM ADIÇÃO DOS COMPOSTOS 2-MIB E GEOSMINA.....	93
4.6.1 <i>Adição do Oxidante H₂O₂</i>	93
4.6.1.1 Pré-tratamento em Jar Test	93
4.6.1.2 Processo Oxidativo Avançado UV/H ₂ O ₂	95
4.6.1.3 Formação de Trihalometanos após POA e cloração final.....	98
4.6.2 <i>Adição dos Oxidantes H₂O₂ e PAA</i>	101
4.6.2.1 Pré-tratamento em Jar Test	101
4.6.2.2 Processo Oxidativo Avançado UV/PAA	105
4.6.2.3 Formação de Trihalometanos após POA e cloração final.....	110
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

É crescente a preocupação com a preservação dos recursos hídricos e especialmente sua disponibilidade às gerações futuras. Tais preocupações originam-se de importantes desequilíbrios no ciclo urbano da água, sendo estes totalmente de ordem sistêmica.

Segundo Pádua (2009), os recursos hídricos vêm sofrendo grande pressão devido ao acelerado desenvolvimento econômico, ao crescimento populacional e ao surgimento de enormes conglomerados urbanos. O aumento da população agrupada e fixada em assentamentos que se tornaram urbanos foi um dos agentes responsáveis pela contaminação de águas superficial e subterrânea.

Esse é um fenômeno global, e também brasileiro. Apesar da grande disponibilidade de recursos hídricos, diversas regiões encontram-se sob estresse hídrico. Em panorama mundial, a escassez pode ser de origem quantitativa, ou qualitativa, resultante, em alguns casos, de modificações na qualidade da água pela poluição (GONÇALVES, 2009).

Recentemente, tem sido verificada uma maior preocupação e estudos mais aprofundados na área de detecção e tratamento de micropoluentes de difícil degradação. Entre os microrganismos emergentes e os microcontaminantes orgânicos podem ser mencionados os protozoários, as cianobactérias, as cianotoxinas, desreguladores endócrinos, defensivos agrícolas e contaminantes orgânicos que conferem gosto e odor à água (PÁDUA, 2009).

O tratamento de água mais utilizado no Brasil pelas companhias de saneamento segue majoritariamente as etapas de pré-oxidação, coagulação, floculação, decantação, filtração e, por fim, a fluoretação e desinfecção. As variações nesta sequência ocorrem no tipo de oxidante utilizado, nas dosagens de químicos e nos tempos de residência em cada operação. Diferenças ocorrem em função das características da água bruta captada e do próprio perfil de operação de cada Estação de Tratamento de Água (ETA) (BAIRD, 2002).

Sabe-se que os processos convencionais não são totalmente capazes de remover traços de micropoluentes, de origem química ou biológica, que podem

causar doenças crônicas se ingeridos por longo tempo. Tal limitação deveria orientar a captação em mananciais isentos desses poluentes, e nos casos em que isso não for possível, incentivar a aplicação de métodos mais avançados (MONDARDO *et al.*, 2006).

Vários estudos vêm sendo realizados em relação a ineficiência na degradação de compostos e formação de produtos indesejáveis na etapa de pré-oxidação da água, com a aplicação de derivados clorados. Em estudo realizado por Paschoalato *et al.* (2008), avaliou-se a formação de subprodutos orgânicos halogenados (SPOs) na pré-oxidação de água com cloro, ozônio, peroxônio (H_2O_2/O_3) e cloração em água contendo substâncias húmicas.

De acordo com levantamento bibliográfico realizado por Freitas (2008), tratamentos convencionais têm se mostrado também ineficientes para a remoção total de 2-MIB e geosmina dissolvidos. Estes compostos que conferem gosto e odor, por serem alcoóis terciários, são muito resistentes ao cloro, cloramina e dióxido de cloro.

Conforme citado por Jones (1999), os processos de oxidação avançada (POAs), os quais envolvem a geração *in situ* de oxidantes químicos muito potentes como o radical hidroxila ($OH\bullet$), têm crescido como uma importante classe de tecnologias para a aceleração da oxidação e destruição de um amplo espectro de contaminantes orgânicos. Os processos incluem radiação UV, combinados UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2/TiO_2 , UV/ H_2O_2/O_3 , entre outras variações com catalisadores metálicos.

Segundo Freitas (2008), entre os processos oxidativos avançados estudados para a degradação de 2-MIB e geosmina, destacaram-se o processo UVC/ H_2O_2 seguido de Foto-Fenton com radiação UVA e Foto-Fenton com radiação solar. Processos com radiação UVC são mais eficazes que aqueles que utilizam a radiação UVA e solar.

Como tratamento relativamente inovador e ainda pouco estudado, pode-se mencionar o POA envolvendo o peroxidado ácido peracético (CH_3COOOH) combinado a radiação UVC. A tecnologia vem sendo testada em alguns países europeus e na América do Norte com foco prioritário na desinfecção de efluentes secundários. Segundo Caretti e Lubello (2003), a ação deste tratamento é mais efetiva que o POA UV/ H_2O_2 do ponto de vista de desinfecção.

1.2 JUSTIFICATIVA

O cloro é o agente desinfetante e oxidante mais utilizado no mundo em sistemas de tratamento de água, principalmente por apresentar elevada efetividade na inativação de extensa gama de patógenos, possibilidade de manter residual na água, baixo custo e simplicidade na quantificação (DI BERNARDO, 2005). Entretanto, a aplicação de cloro e derivados em águas com determinados constituintes pode levar a formação de subprodutos indesejáveis, carcinogênicos e mutagênicos, os compostos organohalogenados (SPOs ou SPD – subprodutos de desinfecção).

Segundo o USEPA (1999), os agentes desinfetantes têm sido utilizados não somente para a inativação de organismos patogênicos. Entre os demais objetivos podem-se mencionar a melhoria nas etapas de coagulação e filtração, oxidação de ferro e manganês, remoção de gosto e odor (por oxidação química), remoção de cor e prevenção de crescimento de algas ao longo do tratamento de água.

De acordo com Rosenfeldt e Linden (2007), devido à eficiência da radiação ultravioleta (UV) na desinfecção de água potável, e o interesse das companhias de saneamento em tratar contaminantes em nível traço, o processo UV/H₂O₂ vem ganhando destaque. Adicionalmente, cabe lembrar-se da correlação existente entre a presença de contaminantes orgânicos, como a matéria orgânica natural (MON), e a formação de subprodutos de desinfecção.

Com o conhecimento de que os POAs vêm sendo extensivamente estudados e com resultados bastante positivos no tratamento de efluentes para diversos contaminantes, acredita-se no potencial de alguns destes processos como alternativa ou complementos ao tratamento de água. Destacam-se de maneira ainda mais promissora se forem considerados como processos alternativos isentos de qualquer composto halogenado.

Associando este contexto com a necessidade de desenvolvimento de tecnologias alternativas ao uso do cloro, o presente trabalho irá abordar a aplicação dos agentes peroxidados, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ácido peracético (PAA), associados ao processo de ativação com radiação UVC no tratamento de água de abastecimento.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência dos agentes peroxidados, peróxido de hidrogênio e ácido peracético, em tratamento oxidativo avançado assistido por radiação UVC na degradação de matéria orgânica natural e de 2-MIB/geosmina em água de abastecimento.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as amostragens de água do rio Iraí;
- Simular as etapas de tratamento de água de abastecimento em escala de bancada, incluindo as etapas de pré-oxidação, coagulação, floculação e sedimentação;
- Otimizar fatores e níveis de significância das condições experimentais no tratamento avançado UVC/H₂O₂ e UVC/PAA em reator UV em modo batelada, em relação à redução da concentração de carbono orgânico dissolvido (mineralização) e de aromaticidade;
- Otimizar fatores e níveis de significância das condições experimentais no tratamento avançado UVC/H₂O₂ em reator UV em modo contínuo, na presença e na ausência dos contaminantes 2-MIB e geosmina;
- Otimizar fatores e níveis de significância das condições experimentais no tratamento avançado UVC/PAA em reator UV em modo contínuo, na ausência dos contaminantes 2-MIB e geosmina;
- Avaliar a eficiência dos tratamentos oxidativos avançados, em reator UV modo contínuo, em relação à redução de aromaticidade, mineralização, degradação dos contaminantes 2-MIB e geosmina e formação de trihalometanos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO

O projeto das estações de tratamento de água (ETAs) convencionais tem considerado como principais objetivos a otimização dos processos de remoção de turbidez e cor aparente, bem como a produção de uma água segura do ponto de vista microbiológico e químico (CESCO, 2007).

A denominação *tratamento convencional* surgiu em 1890, no estado de Ohio (EUA), com a recomendação da etapa de clarificação precedendo a filtração. Desde então, a tecnologia contempla a aplicação de coagulante na unidade de mistura rápida, floculação, sedimentação e filtração. Atualmente, tal tecnologia é aplicada em 10 estados norte-americanos, e é considerada a mais difundida no Brasil e demais países (LIBÂNIO, 2010).

Dessa maneira, pode-se afirmar que a potabilização de águas naturais consiste basicamente em três fases, nas quais os processos envolvidos são a clarificação, a filtração e a desinfecção (Figura 1).

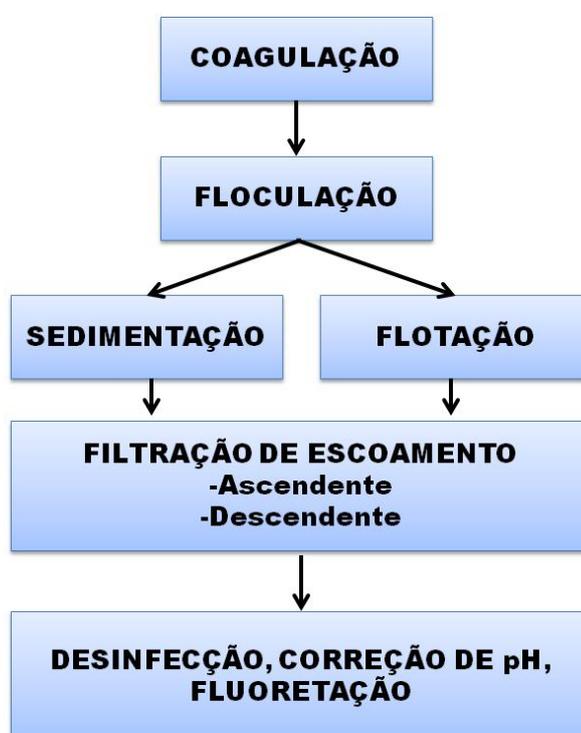


Figura 1. Fluxograma esquemático do tratamento convencional de água.
Fonte: adaptado de LIBÂNIO (2010).

A etapa de pré-desinfecção (LIBÂNIO, 2010), denominada por diversos autores como pré-oxidação (PASCHOALATO, 2008; DANTAS *et al.*, 2008; DI BERNARDO; DANTAS, 2005) pode preceder a etapa de coagulação de acordo com a qualidade da água bruta. Entre os propósitos da etapa de pré-oxidação, além da inativação de patógenos, podem ser mencionados a oxidação de íons de ferro e manganês, prevenção do crescimento de algas, remoção de cor, remoção de gosto e odor, melhoria na eficiência de coagulação, e elevação da duração das carreiras de filtração (LIBÂNIO, 2010; USEPA, 1999; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Conforme apresentado por USEPA (1999) os oxidantes mais utilizados no tratamento de água são o cloro, as cloraminas, o ozônio, o dióxido de cloro, o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio. Porém, sabe-se que os oxidantes prioritariamente devem cumprir com dupla função: a inativação de microrganismos e a manutenção de residual ao longo do sistema de distribuição. Com isso, em muitas situações propõe-se a utilização de oxidantes primários e secundários, assim obtendo uma desinfecção combinada.

Além destas duas obrigações, releva-se o fato da não geração de subprodutos de desinfecção. Segundo Di Bernardo (2005), o cloro livre tem sido usado em muitas ETAs na etapa de pré-cloração para minimizar problemas operacionais. Nestas ocasiões, pode ocorrer a oxidação de substâncias húmicas, a qual se relaciona diretamente com a formação de subprodutos de desinfecção.

2.2 MICROCONTAMINANTES 2-MIB E GEOSMINA

Dentre os compostos orgânicos naturais responsáveis por conferir sabor e odor às águas de consumo, destacam-se o 2-MIB (2-metilisoborneol) e geosmina (*trans*-1,10-dimetil-*trans*-9-decalol). Estes compostos são produzidos por algas, cianobactérias e actinomicetos, e não estão associados a efeitos deletérios à saúde. São passíveis de serem percebidos sensorialmente (olfato e paladar) a concentrações inferiores a 5 ng.L^{-1} e, por isso, sua presença tem se tornado um problema para as companhias de saneamento. Além de naturalmente produzidos no ambiente, estes compostos são de difícil remediação com as tecnologias usuais de tratamento (LIBÂNIO, 2010).

Problemas envolvendo gosto e odor na água potável já foram observados na Europa Central (KUTSHERA *et al.*, 2009) , na região de Québec/Canadá (PARINET *et al.*, 2010) e nos Estados Unidos (WESTERHOFF *et al.*, 2005). No região de Québec, vem se observando um aumento no índice de rejeição em relação à água, e aumento no consumo de água mineral. A justificativa de 71% da população de Québec, para a mudança gradual de hábito, é a presença de cor e gosto na água de abastecimento. Nos Estados Unidos, de 25 a 50% das estações de tratamento de água de superfície reportam problemas com compostos que conferem gosto e odor, relacionados a metabólitos de algas.

De maneira geral, a adsorção em carvão ativado tem sido o único processo aplicado com sucesso na redução da concentração desses contaminantes (YU *et al.*, 2007). Recentemente, pesquisas abordaram tratamentos oxidativos e processos oxidativos avançados (POAs) para degradação de 2-MIB e geosmina. Entretanto, esses alcoóis terciários têm mostrado certa resistência à oxidação convencional, conforme relatado em estudos que avaliaram o desempenho isolado da radiação ultravioleta (UV). A adição de peróxido de hidrogênio ou ozônio, em processo combinado ao UV, elevou consideravelmente as porcentagens de remoção (FREITAS, 2008; ROSENFELDT *et al.*, 2005; KUTSCHERA *et al.*, 2009).

Segundo KUTSCHERA *et al.* (2009), os POAs despertam interesse pela vantagem de, simultaneamente, atuar na desinfecção da água bruta e na oxidação de micropoluentes. Recentemente, sistemas com duplo propósito têm sido aplicados em larga escala, em estações de tratamento de água. Esses sistemas combinam o UV em baixa intensidade para a desinfecção e a alta intensidade para desinfecção e oxidação avançada de 2-MIB e geosmina (JO *et al.*, 2011). As concentrações tipicamente adicionadas de H₂O₂ para controle de gosto e odor variam de 0 a 11 mg.L⁻¹.

2.3 MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (MON)

Segundo Libânio (2010), a matéria orgânica presente nas águas naturais é composta de substâncias húmicas e não húmicas. As primeiras referem-se ao conjunto de compostos orgânicos de dimensões coloidais e de origem vegetal (ácidos húmicos e fúlvicos). As proteínas, carboidratos e algas e seus produtos

metabólicos, aminoácidos, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos constituem a fração não húmica.

Os ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos são compostos similares, porém os ácidos húmicos apresentam conteúdo superior de carbonos aromáticos, estrutura mais condensada, maior massa molecular e menor valor de oxigênio que os ácidos fúlvicos (DI BERNARDO; PAZ, 2008).

A matéria orgânica natural (MON) presente em águas naturais consiste em compostos hidrofílicos e hidrofóbicos. Estes últimos são ricos em carbono aromático, havendo estruturas fenólicas e ligações duplas conjugadas (substâncias húmicas). Já a fração hidrofílica contém porção elevada de carbono alifático e compostos nitrogenados, como carboidratos, proteínas, açúcares e aminoácidos (MATILAINEN *et al.*, 2011).

A presença de substâncias húmicas (SH), pode ser decorrente da existência de turfa no solo em contato com a água (SHT) ou da decomposição da vegetação submersa, denominadas substâncias húmicas aquáticas (SHA). Estas últimas são constituídas por ácido húmicos, fúlvicos e humina, sendo as principais responsáveis pela cor das águas naturais (DI BERNARDO; PAZ, 2008).

A concentração de SH normalmente é monitorada por parâmetros indiretos, como a cor verdadeira, absorvância em 254 nm ou diretamente pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). Dessa maneira, não é possível distinguir as frações de SHA e, tampouco, o tamanho molecular das substâncias. A SHA é definida como a porção não específica, amorfa, constituída de COD em pH 2 e adsorvente em coluna XAD8, não iônica (DI BERNARDO; PAZ, 2008).

De acordo com Stedmon *et al.* (2003), a natureza química da MON define suas propriedades óticas. A fração óticamente ativa da matéria orgânica dissolvida (MOD) pode ser utilizada como traçador da dinâmica e da característica de toda matéria orgânica. Além da luz absorvida (apresentando coloração), essa MOD também fluoresce quando excitada pela luz na região do UV e do azul do espectro. Os compostos majoritários em fluorescência são os húmicos e as proteínas, ou os cinco picos principais referem-se aos fluoróforos semelhantes ao triptofano (pico T), a tirosina (pico B) e aos ácidos húmicos (picos A e C) (COBLE, 1996).

A técnica de fluorescência é extensivamente aplicada na caracterização de MOD em ambientes aquáticos marinhos (COBLE, 1996), águas superficiais e

costeiras (STEDMON *et al.*, 2003). Estudo recente publicado por Stedmon *et al.* (2011), abordou a técnica para monitorar a qualidade da água de abastecimento de origem subterrânea visando identificar eventos de contaminação. A técnica também foi envolvida no acompanhamento da produção e remoção de diferentes frações de MOD durante *bloom* de algas auxiliando na compreensão da dinâmica da MOD autóctone (STEDMON; MARKAGER, 2005).

A aplicabilidade da técnica na avaliação de processos de tratabilidade convencional de água abastecimento foi abordada por Bieroza *et al.* (2009) e Baghoth *et al.* (2011). De acordo com Bridgeman *et al.* (2011), a utilização da técnica de espectroscopia de fluorescência em estações de tratamento de água apresenta potencial para avaliar a remoção de MON e assim, otimizar a dosagem de coagulante e monitorar o desempenho do processo. Adicionalmente, a técnica pode fornecer indícios a respeito da origem da MON (autóctone ou alóctone).

Conforme os resultados obtidos por Bieroza *et al.* (2009), a intensidade de fluorescência emitida no pico C pode ser utilizada para a predição da formação de THM, uma vez que a propriedade de fluorescência correlaciona-se ao total de precursores orgânicos. Segundo Chen *et al.* (2008), a fração ácida e hidrofóbica da matéria orgânica dissolvida tem potencial de formação de THM.

2.4 SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO E TRIHALOMETANOS

Os desinfetantes químicos são bastante eficientes no combate a microrganismos prejudiciais presentes na água. Entretanto, devido ao elevado potencial oxidante, também interagem com matéria orgânica, contaminantes antropogênicos, íons brometo e iodeto naturalmente presentes na maioria dos mananciais (RICHARDSON *et al.*, 2007).

A aplicação de agentes oxidantes e desinfetantes apresenta como desvantagem a formação de subprodutos. No Brasil, a Portaria nº. 2.914/2011, do Ministério da Saúde, apresenta padrões de potabilidade para desinfetantes e produtos secundários de desinfecção entre as quais são mencionados os ácidos haloacéticos, o bromato, o clorito, o cloro residual livre, cloraminas total, 2,4,6-triclorofenol e trihalometanos total (TTHM – valor máximo permitido de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Os principais subprodutos de desinfecção podem ser diferenciados conforme classificação disposta no Quadro 1 (USEPA, 1999; SINGER, 1994).

CLASSIFICAÇÃO	PRINCIPAIS COMPOSTOS
Residuais dos desinfetantes	Cloro livre (ácido hipocloroso e íon hipoclorito), cloraminas, dióxido de cloro
Subprodutos inorgânicos	Íons clorato, clorito, bromato e iodato, peróxido de hidrogênio e amônia
Subprodutos de oxidação de compostos orgânicos	Haloaldeídos, ácidos carboxílicos, carbono orgânico assimilável
Subprodutos orgânicos halogenados	Trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetnitrilas, haloacetonas, halofenóis, halopicrinas, cloropicrina, cloro hidrato, cloreto cianogênico, N-organocloraminas, M[3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona]

Quadro 1. Principais subprodutos de desinfecção.
Fonte: autoria própria (2011).

Entre os subprodutos orgânicos halogenados de alta relevância encontram-se os trihalometanos, os quais constituem o grupo de compostos mais estudado nos últimos 20 anos (RODRIGUEZ *et al.*, 2007b; SINGER, 1994). Entre esses compostos o clorofórmio (CHCl_3) é o mais comum e o principal subproduto encontrado em água potável. Além dele, ainda estão inseridos no grupo os compostos bromofórmio (CHBr_3), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e bromodiclorometano (CHBrCl_2), resultantes da ocorrência natural de brometo na água (VIESSMAN; HAMMER, 2005).

Entre os fatores relacionados a formação de subprodutos orgânicos halogenados encontram-se a razão cloro-carbono (Cl/C), tempo de reação, pH e temperatura. Os principais subprodutos formados em elevadas razões Cl/C (3:1 ou 4:1) são compostos hidrofóbicos e voláteis, sendo majoritariamente o clorofórmio (VIESSMAN; HAMMER, 2005).

Segundo Ye *et al.* (2009), as correlações obtidas entre a formação de THM e a matéria orgânica (TOC e UVA_{254}) são significativamente positivas. O pH também apresenta influência considerável, sendo o aumento de pH favorável ao aumento da concentração de THM. De acordo com Sadiq e Rodriguez (2004), os níveis de THM também são afetados pela sazonalidade e pela característica da água bruta. Geralmente, águas subterrâneas estão naturalmente protegidas da contaminação

por MON, enquanto que a ocorrência de precursores em águas superficiais (rios e lagos) é dependente dos fatores geológicos, físicos e ambientais.

A presença de algas e dos seus subprodutos metabólicos foi discutida por Libânio (2010) e Yang *et al.* (2011). O incremento na formação total de THM evidenciou-se significativamente em populações jovens, nos períodos de elevada atividade metabólica da comunidade algal – fase exponencial do crescimento. A formação de THM proveniente da biomassa de algas foi superior à fração gerada a partir da matéria orgânica extracelular. Afirma-se que na presença de algas a maior parte da matéria orgânica é de caráter hidrofílico. Isso contraria parcialmente a discussão de alguns autores (LIN; WANG, 2011; WESTERHOFF *et al.* 2004), os quais defendem que o maior contribuinte para a formação de THM são as frações hidrofóbicas da matéria orgânica.

De maneira geral, pode-se afirmar que todos os desinfetantes químicos geram subprodutos orgânicos e/ou inorgânicos. Algumas estratégias podem ser utilizadas para a redução das concentrações de subprodutos. De acordo com WHO (2006), é possível efetuar mudanças no processo (incluindo remoção de compostos precursores), utilizar desinfetantes químicos com menor geração de subprodutos, utilizar desinfecção não-química e/ou remover os subprodutos da rede de distribuição.

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

De acordo com Tang (2004), qualquer processo de oxidação que apresente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como espécie dominante é considerado como processo de oxidação avançada (POA). Este radical tem um potencial de oxidação de 2,80 V, é um agente oxidante altamente potente e de vida curta. Por serem altamente potentes, os radicais $\bullet\text{OH}$ reagem com compostos orgânicos através de três mecanismos: abstração de hidrogênio (Equação 1), transferência de elétrons (Equação 2) e hidroxilação (adição de radical) (Equação 3) (TANG, 2004).



O radical hidroxila reage com constituintes dissolvidos, iniciando uma série de reações de oxidação podendo levar os constituintes a mineralização. O modo de ataque é não seletivo e capaz de operar em temperatura e pressão normais. Os processos de oxidação avançada se diferem da maioria dos tratamentos em função da degradação dos compostos, ao invés da concentração ou transferência para uma fase diferente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os POAs podem ser realizados através de qualquer combinação de oxidantes como oxigênio (O_2), ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com catalisadores como fótons de ultravioleta (UV), metais de transição (ferro, cobre, zinco,...) e ultrassom (TANG, 2004). A taxa de oxidação depende de diversos fatores como a formação de $\bullet OH$, disponibilidade de oxigênio e concentração de contaminantes. Em relação a formação de radicais, os fatores mais relevantes são o pH, temperatura, a dosagem de oxidante, a presença de íons, o tipo de poluente, bem como a presença de sequestradores como o íon bicarbonato (MATILAINEN; SILLANPAA, 2010).

2.5.1 POAs em água de abastecimento

Diversos POAs foram destacados por Matilainen e Sillanpaa (2010) com enfoque principal na degradação de MON. Os POAs encontram-se entre os métodos de mais eficientes de degradação, sendo as combinações mais estudadas O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , TiO_2/UV , H_2O_2 /catalisador, Fenton e Foto-Fenton.

2.5.1.1 UVC/ H_2O_2

Os POAs envolvendo UV podem transformar os contaminantes por duas maneiras. Alguns compostos orgânicos absorvem a radiação UV diretamente, e esta energia é responsável pela destruição das ligações químicas e, assim, do próprio contaminante. Entretanto, há espécies orgânicas que não são susceptíveis unicamente à fotólise. Dessa maneira, a adição de H_2O_2 ao processo propicia as condições para a oxidação avançada e, incrementa significativamente a taxa de degradação de contaminantes. O rendimento quântico do processo é 1 mol $\bullet OH$ por Einstein absorvido pelo H_2O_2 (ROSENFELDT *et al.*, 2006).

A fotólise do H_2O_2 ocorre através da clivagem da molécula em dois radicais $\bullet\text{OH}$ por quantum de radiação absorvida. O aumento do desempenho oxidativo durante o processo UV/ H_2O_2 pode ser atribuído a formação dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e peridroxila ($\text{HO}_2\bullet$), além do ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). O radical peridroxila é relativamente fraco e apresenta meia-vida curta como agente oxidante. Junto com suas bases conjugadas ($\text{HO}_2\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$) esses radicais desaparecem em solução aquosa na ausência de outros reagentes pela reação pH-dependente de desprotonação (TANG, 2004). No Quadro 2 estão discriminadas as principais reações que ocorrem no processo UV/ H_2O_2 e respectivas constantes reacionais.

REAÇÕES	Constante Reacional ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}_2^- + h\nu \longrightarrow 2\text{HO}\bullet$	-
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^-$	$2,7 \times 10^7$
$\text{HO}\bullet + \text{HO}_2^- \longrightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{OH}^-$	5×10^9
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^- \longrightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3,0
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \longrightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$	0,13
$\bullet\text{OH} + \bullet\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,5 \times 10^9$
$\text{HO}_2^- + \text{HO}_2\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5$

Quadro 2. Reações elementares envolvendo formação de radicais no processo UV/ H_2O_2 , e constantes reacionais.

Fonte: adaptado de TANG (2004).

Em processos oxidativos avançados alguns substratos são conceituados como sequestradores, uma vez que reagem com os radicais $\bullet\text{OH}$ e não formam espécies capazes de propagar reações em cadeia. Os sequestradores (*scavenger*) podem impedir os processos oxidativos através do consumo de $\bullet\text{OH}$, H_2O_2 e radiação UV. Entre os sequestradores, incluem-se o H_2O_2 em dosagem excessiva, substâncias húmicas, íons carbonato, e subprodutos de oxidação (TANG, 2004).

No Quadro 3, foram ordenados os principais estudos que abordaram a aplicação de POAs UV/ H_2O_2 na degradação de MON em águas superficiais. A variação entre eles encontra-se nos parâmetros monitorados para avaliação do processo, nas lâmpadas geradoras de radiação (baixa e alta pressão) e nas concentrações dosadas de oxidante.

REFERÊNCIA	COMPOSTOS ALVO	PARÂMETROS MONITORADOS	POA	RESULTADOS
Goslan <i>et al.</i> (2006)	MON	COD, UVA ₂₅₄ , HPSEC	UV BP em 254 nm	Dose de UVC de 22 J.cm ⁻¹ reduziu UVA ₂₅₄ e COD em 94 e 78%, respectivamente. O aumento da dose para 37 J.cm ⁻¹ incrementou somente a remoção de COD
Rosenfeldt <i>et al.</i> (2006)	composto teste – ácido para-clorobenzóico	UVA ₂₅₄ , composto específico	UV BP e UV MP/H ₂ O ₂ (2, 10 e 50 mg.L ⁻¹)	O sistema UV MP foi menos eficiente na produção de radicais que o UV BP
Wang <i>et al.</i> (2006)	MON	CODNP, UVA ₂₅₄ , Cl, FTIR, THMPF	UV AP /H ₂ O ₂ 0-32,4 mM	O tempo de radiação de 30 min mineralizou 90% do CODNP com 0,01% de H ₂ O ₂ . O potencial de formação de THM foi reduzido.
Sarathy e Mohseni (2007)	MON	COT, UVA ₂₅₄ , HPSEC	UV BP	A aplicação de 500 mJ.cm ⁻² e 4 mg.L ⁻¹ não mineralizou a MON, mas reduziu a aromaticidade
Toor e Mohseni (2007)	precursores de SPD	COT, UVA ₂₅₄ , UVA ₂₀₃ ,	UV BP em 254 nm	A redução de formação de SPD em doses de UV superiores a 1000 mJ.cm ⁻¹ e H ₂ O ₂ em concentração superior a 23 mg.L ⁻¹

BP – baixa pressão; MP – média pressão; AP – alta pressão; HPSEC – *high performance size exclusion chromatography*; FTIR – espectroscopia de infravermelho ; THMPF – potencial de formação de THM.

Quadro 3. Publicações referentes à aplicação de POAs UV/H₂O₂ no tratamento de águas superficiais. Fonte: adaptado de Matilainen e Sillanpaa (2010).

O processo UV/H₂O₂ aplicado no tratamento de MON pode ocasionar quatro efeitos principais: (a) a redução de aromaticidade (SARATHY; MOHSENI, 2007), (b) redução no tamanho molecular (SARATHY; MOHSENI, 2007), (c) formação de compostos rapidamente biodegradáveis (TOOR; MOHSENI, 2007) e (d) decréscimo na hidrofobicidade. Alguns estudos reportam a possibilidade de mineralização da MON durante o processo, entretanto os tempos de radiação e/ou a concentração de H₂O₂ situam-se acima das faixas economicamente aceitáveis para o tratamento de água de abastecimento (SARATHY; MOHSENI, 2010).

2.5.1.2 UVC/PAA

O ácido peracético, ou ácido peroxiacético (PAA), é um oxidante forte com um elevado espectro de atividade antimicrobiana. Apresenta um potencial de oxidação superior ao cloro e ao dióxido de cloro. O oxidante é comercialmente disponível na forma de solução equilibrada quaternária, na qual estão contidos o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o ácido peracético (CH_3CO_3H), o ácido acético (CH_3CO_2H) e água (KITIS, 2004).

Em função do elevado desempenho do PAA em processos de desinfecção, uma das aplicações amplamente estudada e discutida é a desinfecção de águas residuárias (VESCHETTI *et al.*, 2003; STAMPI *et al.*, 2002; KOIVUNEN; HEINONEN-TANSKI, 2005), e em alguns casos visando o reúso na agricultura (LIBERTI; NOTARNICOLA, 1999). Vantagem alternativa apresentada por alguns autores é a não formação de subprodutos halogenados, fato este constatado em processos de desinfecção envolvendo cloro gás, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro e ozônio.

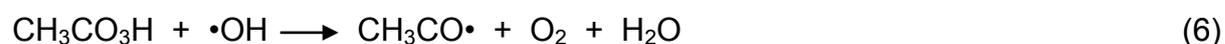
Além da aplicação isolada do PAA, como agente desinfetante alternativo, estudos têm sido realizados com o processo oxidativo UV/PAA. A grande maioria aborda o processo visando obter um potencial de desinfecção superior aos agentes oxidantes convencionais. No Quadro 4, foram destacados os principais trabalhos realizados sobre o processo UV/PAA no âmbito de desinfecção de águas residuárias.

REFERÊNCIA	MATRIZ / OBJETIVO	LOCAL	DOSE UV / CONCENTRAÇÃO DE PAA
Rajala-Mustonen <i>et al.</i> (1997)	efluente municipal tratado / inativação de bacteriófagos	Nicarágua / Finlândia	80 $\mu W.cm^{-2}$ (10 min) / 25 $mg.L^{-1}$
Lubello <i>et al.</i> (2002)	efluente municipal secundário / reúso para irrigação	Itália Central	120 a 300 $mW.s.cm^{-2}$ / 2 a 8 $mg.L^{-1}$
Caretti e Lubello (2003)	efluente municipal secundário / reúso para irrigação	Toscana / Itália Central	100-300 $mJ.cm^{-2}$ (10 a 30 min) / 2 $mg.L^{-1}$
Lubello <i>et al.</i> (2004)	efluente municipal tratado / reúso para irrigação (coliformes totais e <i>E. coli</i>)	Pistoia / Itália	192 $mW.s.cm^{-2}$ / 2 $mg.L^{-1}$
Chen <i>et al.</i> (2005)	efluente municipal tratado / inativação de coliformes totais	Montreal / Canadá	165 $mJ.cm^{-2}$ / 2 e 4 $mg.L^{-1}$

Quadro 4. Publicações referentes à aplicação de UV/PAA na desinfecção de águas residuárias.
Fonte: autoria própria (2011).

A conclusão favorável verificada em alguns dos estudos citados no Quadro 4, e claramente discutida por Caretti e Lubello (2003), foi a respeito do efeito sinérgico desempenhado pelo processo UV/PAA na inativação microbiana (coliformes totais). O nível de inativação atingido pelo processo combinado foi superior aos resultados obtidos pela ação do PAA e do UV em tratamentos independentes.

O mecanismo reacional suposto e proposto por Caretti e Lubello (2003), para o processo UV/PAA, envolve as reações 4, 5 e 6 abaixo descritas.



De acordo com as reações citadas, a radiação UV desencadeia uma ruptura homolítica na ligação O – O na molécula de PAA, com formação subsequente de radical hidroxila. O radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ é rapidamente convertido a $\text{CH}_3\cdot$ e dióxido de carbono (CO_2), enquanto a molécula de PAA pode reagir paralelamente com os radicais $\cdot\text{OH}$ produzidos. Esta etapa é supostamente regida pelas reações 5 e 6, de adição e subtração de hidrogênio lábil.

Em relação à aplicação do processo UV/PAA no tratamento de água de abastecimento, em etapa de desinfecção, estudo foi realizado por Monarca *et al.* (2002) visando avaliar a genotoxicidade dos compostos formados. Diversos subprodutos de desinfecção foram monitorados, e não foram encontrados subprodutos halogenados. Essa pesquisa foi de caráter preliminar sobre a aplicação do PAA no tratamento de água potável, sendo ainda necessários experimentos adicionais em escala piloto. A partir desse estudo, novos trabalhos foram sugeridos em matrizes com teor de carbono elevado e concentrações de PAA superiores a 3 mg.L^{-1} .

A respeito de detalhamento químico aprofundado do processo UV/PAA, e a própria aplicação com o objetivo de avaliar a degradação de compostos orgânicos em níveis traço no tratamento de água de abastecimento, nenhum estudo foi encontrado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATRIZ AMBIENTAL DE ESTUDO

A matriz utilizada no presente trabalho foi a água proveniente do reservatório do Iraí, localizado no município de Piraquara, na Região Metropolitana de Curitiba. As amostragens de água foram realizadas no rio Iraí, nas coordenadas geográficas 25°26'42''S e 49°08'37''W, conforme indicado na Figura 2.



Figura 2. Fotografia aérea indicativa do local de amostragem de água e do ponto de captação da água do reservatório do Iraí.

Fonte: adaptado de GOOGLE EARTH (2012).

Tal reservatório foi inaugurado no ano 2000, com o duplo propósito de regularizar a vazão do rio Iraí para controle de cheias e captar água para abastecimento público. A área ocupada pela sua lâmina d'água é de 14,69 km², e apresenta uma vazão média de descarga próxima a 2.000 L.s⁻¹. Os principais contribuintes desta barragem são os rios Canguiri, Timbu, Cercado e Curralinho.

Em relatório apresentado pelo Instituto Ambiental do Paraná (2009a), o reservatório do Iraí foi enquadrado na Classe IV, caracterizado pelo seu IQAR (índice da qualidade de água dos reservatórios) como criticamente degradado e

poluído. O tempo de residência determinado para este reservatório é de 420 dias, e a profundidade média, 3,0 metros. Acredita-se que estes dois fatores em conjunto contribuem para a alta taxa de produtividade primária do fitoplâncton.

Em relação ao rio Iraí, ele está integrado na sua própria sub-bacia pertencente esta a bacia do Alto Iguaçu. Entre os anos de 2005 e 2009, as amostragens de água em ponto de monitoramento próximo ao local de amostragem deste estudo resultaram na classificação pelo IQA (índice da qualidade da água) como muito poluída, violando os limites CONAMA para os rios de Classe 2 (INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ, 2009b).

3.2 REAGENTES

O agente coagulante utilizado durante a realização dos ensaios foi o policloreto de alumínio (PAC), também denominado cloreto de polialumínio ou hidróxi-cloreto de alumínio. Trata-se de um coagulante inorgânico catiônico pré-polymerizado, fornecido em pó ou solução. Neste trabalho, foi utilizada a solução comercial produzida pela empresa Nheel Química. A concentração presente na especificação técnica do produto foi de 33,63% e densidade igual a 1,2609 g.cm⁻³. A concentração analisada de Al₂O₃ foi de 11,05%.

Em relação aos agentes oxidantes, tanto o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) quanto o ácido peracético foram fornecidos pela empresa Peróxidos do Brasil. As especificações técnicas estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1. Especificações técnicas dos oxidantes peróxido de hidrogênio e ácido peracético.

	Peróxido de Hidrogênio	Ácido Peracético
Identificação comercial do produto	IX 501G	PAA 150
Lote	0804012047	0203012030
[H ₂ O ₂] (% peso)	50,3	22,9
[PAA] (% peso)	-	15,9
[CH ₃ COOH] (% peso)	-	17,0

Fonte: Peróxidos do Brasil Ltda. (2012).

Em relação ao hipoclorito de sódio utilizado na etapa de cloração, o mesmo foi fornecido pela empresa Farmanilquima Comércio de Produtos Químicos Ltda. e armazenado sob refrigeração a 4°C durante o período de ensaios. A solução comercial adquirida apresentou a concentração analisada de 17,1% como cloro ativo, 0,50% de hidróxido de sódio e densidade de 1,23 g.m⁻³.

Os padrões analíticos dos contaminantes 2-MIB e geosmina, que foram adicionados à amostra de água bruta em alguns ensaios, foram fornecidos pela Sigma-Aldrich (47525-U), na concentração de 100 µg.mL⁻¹ em solvente metanol. Para a adição dos contaminantes, os padrões foram diluídos em água ultrapura obtendo-se uma solução-mãe de 5 mg.L⁻¹.

3.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Na Figura 3 estão ordenadas as etapas realizadas neste trabalho e apresentadas ao longo deste item 3.3, desenvolvimento experimental.

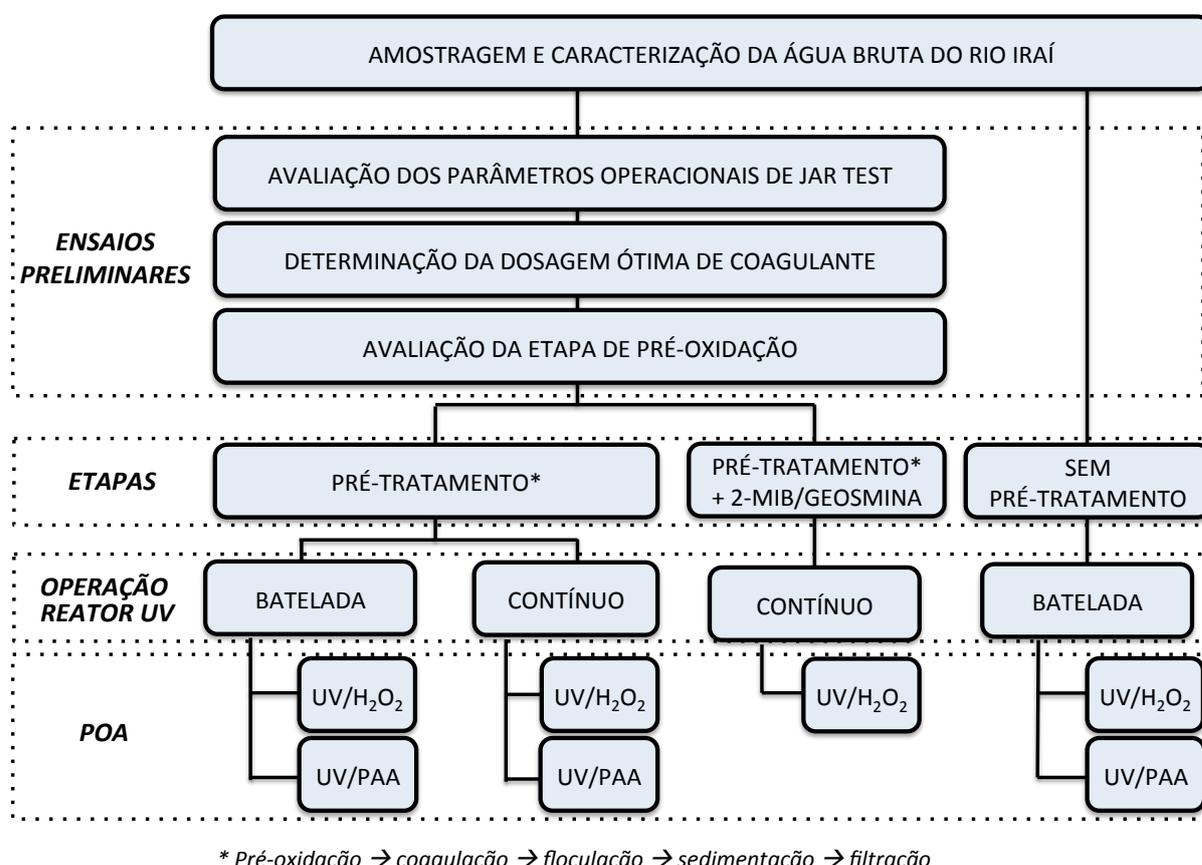


Figura 3. Fluxograma geral descritivo contendo as etapas do desenvolvimento experimental.

3.3.1 Caracterização da água bruta do rio Iraí

Em cada amostragem do rio Iraí foi efetuada uma caracterização físico-química da matriz previamente ao início dos ensaios. O principal objetivo de tal caracterização foi conhecer alguns parâmetros físicos e químicos intrínsecos a cada amostragem. E por consequência, foi possível traçar um perfil da água bruta do rio Iraí ao longo do período estudado, em função dos parâmetros de interesse para este estudo.

Os parâmetros monitorados em cada amostragem foram: pH, temperatura da água e do ar, condutividade, oxigênio dissolvido, turbidez, concentração de ânions (cloreto, acetato, nitrato, sulfato), concentração de metais (alumínio, ferro e manganês), carbono total, carbono inorgânico, carbono orgânico, CODNP, UVA₂₅₄, SUVA, sólidos suspensos totais (SST), cor aparente e cor verdadeira. Os primeiros cinco parâmetros citados foram mensurados “in loco”, no instante de cada amostragem.

Durante a 1^a. fase foram realizadas 5 amostragens durante os meses de setembro, outubro, novembro e dezembro do ano 2011. Já na 2^a. fase, iniciada no mês de fevereiro do ano seguinte, foram efetuadas 3 amostragens ao longo dos meses de março, junho e julho.

3.3.2 Ensaios preliminares em *Jar Test*, determinação da dosagem de coagulante e avaliação da etapa de pré-oxidação

Nos ensaios preliminares foram avaliadas inicialmente as etapas de coagulação, floculação e sedimentação em equipamento *Jar Test*, marca Nova Ética e modelo 218DLB. Os parâmetros operacionais adotados foram:

- Coagulação:
 - Gradiente de mistura rápida (G_{mr}): 250 s^{-1}
 - Tempo de mistura rápida (T_{mr}): 60 s;
- Floculação:
 - Gradiente de mistura lenta (G_f): 20 s^{-1}
 - Tempo de mistura lenta (T_f): 15 min;

- Sedimentação:
 - Tempo: 30 min;

Os valores de gradiente de velocidade e tempo, referentes aos processos de coagulação e floculação, foram atribuídos ao equipamento no início do ensaio a cada novo procedimento. As condições apresentadas foram adotadas em função de ensaios previamente realizados, com base nos estudos de Zhan *et al.* (2010) e De Julio *et al.* (2008). As dosagens coagulante PAC testadas foram 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg.L⁻¹, visando obter uma faixa ótima de concentração.

O estudo de eficiência das etapas de pré-tratamento, baseou-se nos parâmetros pH, turbidez, absorvância em 254 nm, CODNP e cor verdadeira. O principal objetivo da execução destas etapas de tratamento, foi obter amostras de água pré-tratada com valores de turbidez inferiores a 1 NTU e de cor verdadeira inferiores a 1 mg PtCo.L⁻¹. A presença de material em suspensão é um dos fatores que pode interferir nos tratamentos que envolvem aplicação de radiação ultravioleta (METCALF & EDDY, 2003).

Após a determinação da concentração ótima de coagulante, foi iniciado o estudo da etapa de pré-oxidação. Tal etapa foi realizada no próprio equipamento *Jar Test*, sob o gradiente de 20 s⁻¹, previamente ao início das etapas sequenciais de coagulação/floculação/sedimentação. O tempo fixado para a etapa de pré-oxidação foi de 5 minutos (PASCHOALATO *et al.*, 2005). Os pré-oxidantes testados foram o hipoclorito de sódio, H₂O₂ e PAA. A faixa concentração avaliada para cada oxidante foi a mesma (0, 1, 2, 4 e 10 mg.L⁻¹). A dosagem de coagulante manteve-se constante em todos os ensaios, 12 mg.L⁻¹, de acordo com o estudo da eficiência de remoção de turbidez (discutido no item 4.2.1). O pH de sedimentação foi monitorado em todas as bateladas de testes.

Em relação à etapa de filtração, a mesma foi cumprida em todos os ensaios que visavam o pré-tratamento da amostra para tratamento subsequente em reator UV. A filtração foi executada em funil Buchner e papel de filtro *Whatman 40*, com o auxílio de uma bomba à vácuo para reduzir o tempo de filtração, em função dos altos volumes de água em tratamento.

A filtração de água coagulada/floculada/sedimentada em papel de filtro tem fornecido uma estimativa razoável da dosagem de coagulante, obtendo-se valores

de até 1 NTU e 5 uH no filtrado (DI BERNARDO; PAZ, 2008). Além disso, estudos comparativos apresentados pelos mesmos autores, mostram resultados similares de turbidez em amostras filtradas em filtro de papel e filtro de laboratório de areia.

3.3.3 Ensaio UVC/H₂O₂ e UVC/PAA em reator UV modo batelada

Os ensaios oxidativos UVC/H₂O₂ e UVC/PAA em reator UV modo batelada, foram avaliados em relação ao tratamento de duas matrizes distintas, água bruta do rio Iraí e água pré-tratada do rio Iraí. O pré-tratamento da água do rio Iraí envolveu os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, conforme já descritos. Em ambas as matrizes envolvidas, a adição de dois oxidantes diferenciados foi estudada, sendo eles o H₂O₂ e o ácido peracético (PAA). A dosagem dos mesmos foi realizada diretamente na matriz, bruta ou pré-tratada, imediatamente antes do tratamento assistido por radiação UVC.

Cabe mencionar que a dosagem de PAC utilizada no pré-tratamento da água do rio Iraí foi a mesma para todos os ensaios executados com o mesmo lote de água amostrada. Tal dosagem específica de coagulante foi conhecida e aceita como ótima após a condução de pré-testes em equipamento *Jar Test*, em condições descritas no item 3.3.2.

Para a execução do tratamento oxidativo avançado, foi utilizado um reator UV de bancada, marca Germetec e modelo GPJ-Jr, composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (BP), cuja potência nominal é 28 W, separada do meio reacional por um tubo de quartzo (Figura 4). O reator apresenta um volume útil de 1 litro e foi operado em batelada sem reciclo.

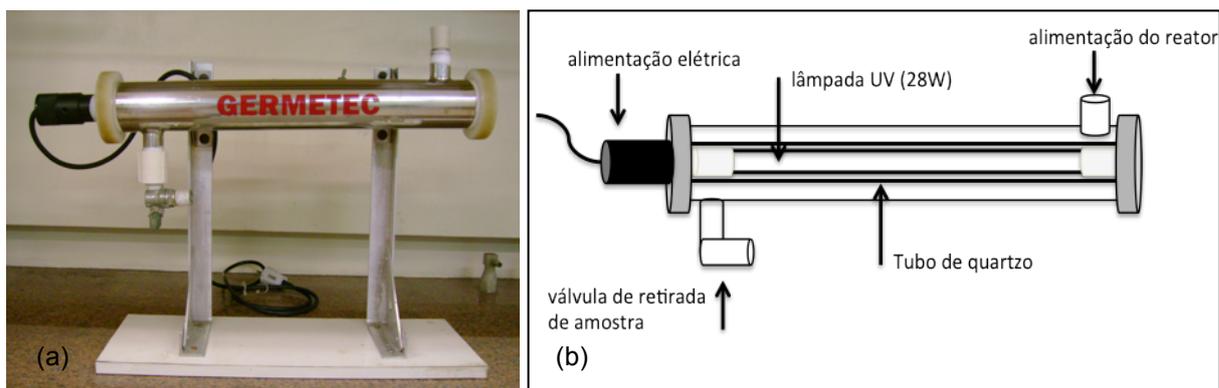


Figura 4. Reator UV de baixa pressão: (a) fotografia do reator Germetec e (b) desenho esquemático das partes que compõem esse tipo de reator.
Fonte: autoria própria (2012).

As dosagens de H_2O_2 e PAA nas amostras a serem tratadas foram determinadas a partir de ensaios prévios de decaimento da concentração dos oxidantes ao longo de um intervalo de tempo (60 min). Estes ensaios foram realizados no mesmo reator Germetec GPJ-Jr, tanto com água bruta quanto com água desmineralizada, sendo algumas bateladas com 10 e 14 mg.L^{-1} de H_2O_2 e outras com 10 mg.L^{-1} de PAA. Nestas últimas, foram monitorados os residuais tanto de peróxido de hidrogênio quanto de ácido peracético. Os tempos de residência testados estiveram entre 0 e 45 minutos com intervalos de 5 minutos. As alíquotas de amostra foram retiradas e analisadas em relação aos oxidantes dosados inicialmente na matriz aquosa.

Para a condução dos ensaios de tratabilidade, aplicou-se um planejamento tipo estrela ou composto central (CCD) com triplicata no ponto central. As concentrações avaliadas nos ensaios de ambos os oxidantes foram 2,93 , 5 , 10 , 15 e 17,07 mg.L^{-1} . E os tempos de residência testados foram: 8,79 , 15 , 30 , 45 e 51,2 minutos. Todas as condições experimentais e respectivos ensaios estão apresentados nos itens 4.3 e 4.4, junto aos resultados efetivos.

Os parâmetros monitorados foram pH, cor verdadeira, turbidez, absorvância em 254 nm, carbono orgânico dissolvido não-purgável, concentração residual de oxidantes e absorvância específica (SUVA). Os parâmetros utilizados como fatores resposta nos planejamentos experimentais foram degradação de CODNP e redução de UVA_{254} .

A execução de ensaios UV com amostra pré-tratada visou, além de aproximar os experimentos de bancada da aplicação prática real, também avaliar se a eficiência de degradação de matéria orgânica é beneficiada pela remoção prévia parcial de contaminantes. O tratamento que antecede o processo oxidativo avançado visa reduzir a turbidez (aumentar a transmitância) e remover os possíveis sequestrantes de $\bullet\text{OH}$ presentes na amostra (TANG, 2004).

Neste perfil sequencial de tratamento, composto pela etapa em *Jar Test* e processo oxidativo UV/H₂O₂ ou UV/PAA, a amostragem de água bruta utilizada foi a mesma. E, para fins de cálculo dos fatores resposta, foi considerada como caracterização inicial da água tratada pelos processos oxidativos, a caracterização da amostra após *Jar Test* e etapa de filtração.

Para o cálculo dos valores de eficiência de degradação de CODNP, referentes ao processo oxidativo UV/PAA, utilizou-se como base o teor de CODNP inicial presente na amostra bruta, somado ao CONP intrínseco de cada concentração dosada de PAA. Foi necessário efetuar esse cálculo em função da contribuição de carbono proveniente do ácido peracético (CH₃COOOH) e do ácido acético (CH₃COOH) presente na solução oxidante. Caso contrário, valores de eficiência negativa seriam obtidos em decorrência do maior valor final de CODNP que o inicial. A mesma prática foi efetuada para o cálculo do fator resposta redução de UVA₂₅₄.

3.3.4 Ensaios UVC/H₂O₂ e UVC/PAA em reator UV modo contínuo

Os ensaios de tratabilidade em reator UV modo contínuo foram POAs UVC/H₂O₂, na presença dos contaminantes 2-MIB e geosmina, e UVC/H₂O₂ e UVC/PAA, ambos na ausência destes mesmos contaminantes-padrão. Em todos estes processos oxidativos, em reator UV modo contínuo, avaliou-se o desempenho em amostras de água do rio Iraí já submetidas ao tratamento prévio em *Jar Test*.

Nestes ensaios a sequência de tratamento executada conteve as etapas de pré-oxidação, coagulação/floculação/sedimentação, filtração, POA e cloração, conforme ilustrado na Figura 5. As operações B, C e D, esquematizadas no fluxograma (Figura 5), foram todas realizadas em equipamento *Jar Test*. A dosagem

dos contaminantes 2-MIB e geosmina de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ em instante prévio à etapa de pré-oxidação foi realizada somente em um grupo de ensaios, UV/H₂O₂.

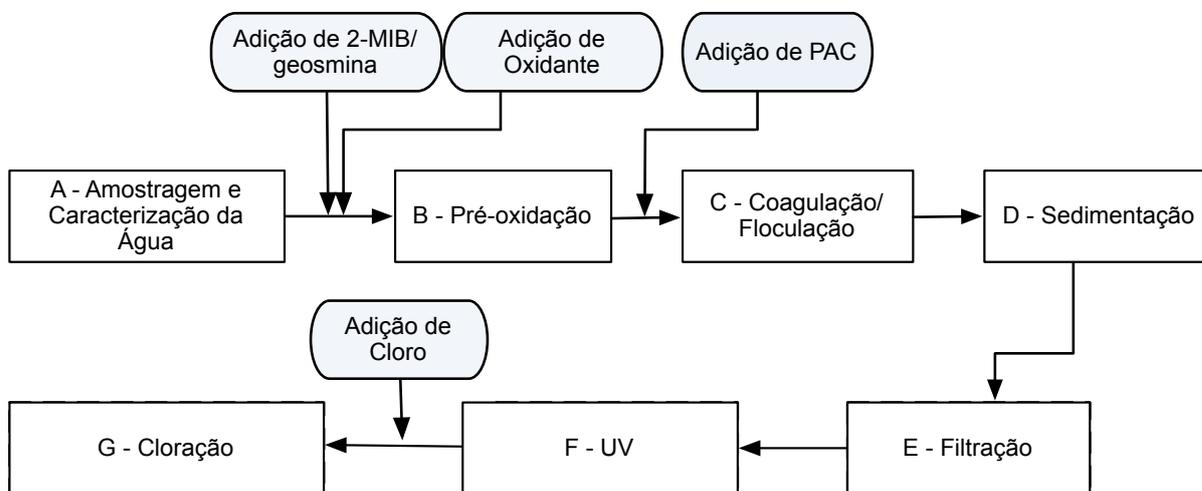


Figura 5. Fluxograma de tratamento da água do rio Iraí em sequência completa.

As dosagens de H₂O₂ nas amostras a serem tratadas foram determinadas a partir dos ensaios cinéticos realizados e, na sequência, um planejamento tipo estrela ou composto central (CCD) com triplicata no ponto central. As concentrações avaliadas nos ensaios foram 2,93 , 5 , 10 , 15 e 17,07 mg.L⁻¹. Durante os ensaios do processo UVC/PAA, foram fixadas as mesmas concentrações de H₂O₂ já mencionadas, a título comparativo. E o ácido peracético, como presente junto ao H₂O₂ na mesma solução equilibrada, foi acrescentado por consequência.

As dosagens de PAC foram as mesmas para todos os ensaios executados com o mesmo lote de água amostrada, de acordo com a caracterização da matriz. Tal dosagem específica de coagulante foi conhecida e aceita como ótima após a condução de pré-testes em equipamento *Jar Test* (em condições descritas no item 3.3.2). A etapa de filtração também foi realizada de acordo com a descrição presente no tem 3.3.2.

Os ensaios UVC/H₂O₂ e UVC/PAA foram desenvolvidos em um reator UV em aço inox, marca UMEX e modelo VAP SD 60I, alimentado continuamente por uma bomba peristáltica PROVITEC 5900, e esta, por sua vez, captava amostra de água a ser tratada presente no tanque de entrada. No interior do reator, uma lâmpada UVC de baixa pressão (60 W) é isolada do meio reacional através de um tubo de quartzo. Os componentes descritos, entre outros, fazem parte de um sistema (Figura 6 e

Figura 7), fabricado pela Peróxidos do Brasil Ltda., para o tratamento avançado de águas. As dimensões do sistema em termos de comprimento, largura e altura são, respectivamente, 1,28 x 0,92 x 1,64 metros.



Figura 6. Fotografia do sistema de tratamento avançado de água com reatores UV, operados com lâmpadas de baixa e média pressão.
Fonte: autoria própria (2012).

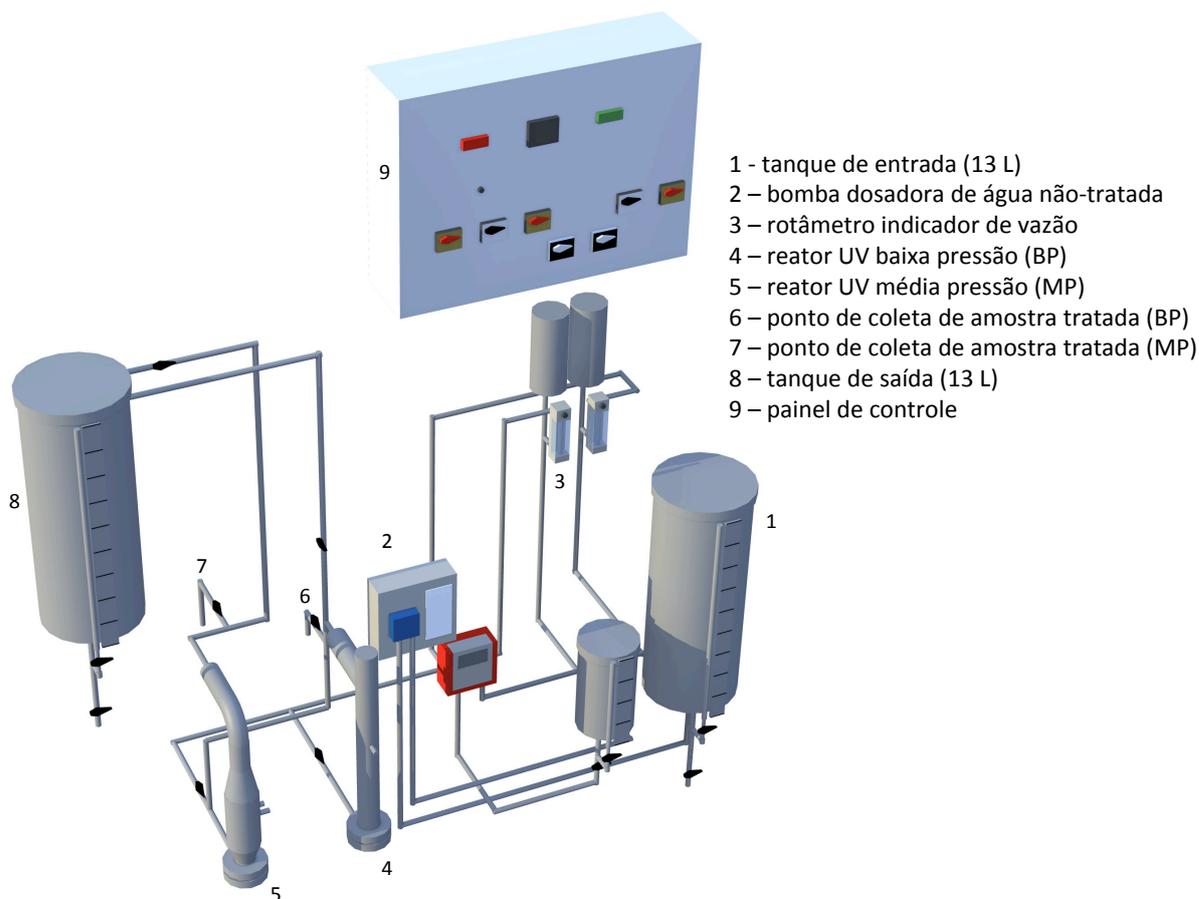


Figura 7. Representação em 3D dos componentes do sistema de tratamento avançado de água.

Os reatores UV integrantes do sistema foram equipados com sensores para medição de irradiância, modelos DSiC131LP e DSiC031MP, através dos quais se tornou possível avaliar o funcionamento das lâmpadas bem como a necessidade de limpeza do tubo de quartzo. Os sensores forneceram medições instantâneas de irradiância nas unidades $W.m^{-2}$ ou $mW.cm^{-2}$ através dos visores instalados no painel de controle.

A lâmpada acoplada ao reator de BP foi posicionada verticalmente, assim como o reator, e paralelamente ao sentido do fluxo da água em tratamento. A entrada na porção mais inferior do reator foi assim projetada com intuito de reduzir a formação de zonas mortas e propiciar um meio reacional mais homogêneo, assemelhando-se a um reator de fluxo pistonado.

O reator e o sistema contínuo foram estudados previamente em relação aos quesitos: volume útil do reator, o volume total útil do sistema, tempos de residência no reator BP, aquecimento da amostra tratada em função da vazão de

bombeamento, irradiância da lâmpada UV, curva de vazões da bomba dosadora e consumo de oxidantes em função do tempo de residência no reator.

O volume útil do reator de BP é de aproximadamente 0,3 L, e foi este o volume utilizado para cálculo dos tempos de residência ajustados em função da vazão da bomba peristáltica. Os ensaios cinéticos realizados, a fim de se estudar o decaimento dos oxidantes H_2O_2 e PAA ao longo do tempo, foram conduzidos com água ultrapura durante 20 minutos, nos tempos 0, 3, 5, 10, 15 e 20 minutos.

Os tempos de residência aplicados nos processos UVC/ H_2O_2 e UVC/PAA foram similares: 2,93; 5; 10; 15 e 17,07 minutos. Todas as condições experimentais, orientadas pelo planejamento tipo *CCD*, e respectivos ensaios estão apresentados nos itens 4.5 e 4.6, junto aos resultados efetivos.

Os tempos de residência nos ensaios em reator modo contínuo foram ajustados para valores inferiores àqueles adotados nos ensaios em reator modo batelada. Tal ajuste foi realizado devido a potência mais elevada da lâmpada do reator UMEX (60 W).

Após o processo oxidativo avançado UV/ H_2O_2 e UV/PAA, as amostras foram cloradas (etapa G - Figura 5) com as concentrações de 10 ou 15 mg.L^{-1} de cloro ativo, a partir de uma solução de hipoclorito de sódio. A concentração selecionada foi dependente da concentração residual de H_2O_2 presente em cada amostra tratada. Após o processo oxidativo avançado UV/PAA, as dosagens de cloro ativo foram de 10, 15 ou 20 mg.L^{-1} , visando também a manutenção de um teor de cloro residual após o tempo de cloração. As amostras foram mantidas em estufa tipo BOD, Thelga/TF35A, sob a temperatura constante de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 24 horas, em frascos de vidro âmbar.

Após o término das 24 horas, o cloro residual presente nas amostras foi quantificado e, posteriormente, eliminado com cloreto de amônio ou tiosulfato de sódio. A escolha do agente redutor mais adequado baseou-se na metodologia analítica específica de cada parâmetro a ser posteriormente analisado.

3.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

3.4.1 Parâmetros de Monitoramento

Os parâmetros apresentados no Quadro 5 foram utilizados durante o monitoramento, controle e caracterização das etapas descritas nos itens anteriormente apresentados. Alguns parâmetros foram somente monitorados durante a caracterização da amostra bruta, enquanto que outros foram especificamente utilizados para acompanhamento ao longo dos tratamentos direcionados tanto à remoção quanto à degradação.

PARÂMETRO ANALÍTICO	METODOLOGIA EQUIPAMENTO	REFERÊNCIAS
pH	Potenciometria HQ40D HACH	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Turbidez (NTU)	Nefelométrico 2100Q HACH	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Condutância entre dois eletrodos inertes HQ40D HACH	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Oxigênio Dissolvido (mg.L^{-1})	Emissão de Luminescência HQ40D HACH	HACH (2011)
Sólidos Suspensos Totais (mg.L^{-1})	Gravimétrico	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Ácido Peracético (mg.L^{-1})	Espectrofotometria visível DR 5000 HACH	HOWARTH (2003)
Cor Aparente e Verdadeira (mg PtCo.L^{-1})	Redução da Intensidade da luz ($\lambda=455 \text{ nm}$) DR 5000 HACH	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Carbono Orgânico Total (mg.L^{-1})	Combustão a $680 \text{ }^\circ\text{C}$ e detecção de CO_2 TOC 5000A SHIMADZU	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Cloro Livre e Total (mg.L^{-1})	Espectrofotometria – DPD DR 5000 HACH	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Peróxido de Hidrogênio (mg.L^{-1})	Espectrofotometria visível ($\lambda=410 \text{ nm}$) - DR 5000 HACH	SELLERS (1980); SOLVAY (2004)

Quadro 5. Parâmetros analíticos, respectivas metodologia e equipamentos utilizados.
Fonte: autoria própria (2011).

Nos próximos itens serão descritos os métodos aplicados para concentração de metais e carbono orgânico dissolvido.

3.4.1.1 Concentração de Metais

Os metais mensurados neste trabalho foram alumínio, ferro e manganês e a técnica de medição aplicada foi a espectrometria de emissão atômica, baseada em fontes de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O equipamento utilizado foi um ICP-OES-ICAP– 6300, marca THERMO.

Entre as principais condições operacionais do equipamento podem ser mencionadas a pressão do gás de nebulização (argônio) de 0,14 MPa, a velocidade da bomba de injeção da amostra ajustada em 40 rpm, o fluxo do gás auxiliar (argônio) em 0,5 L/min e a potência de atomização do plasma de 1250 W.

A metodologia de preservação de amostras e os comprimentos de onda selecionados especificamente para a análise de cada metal foi baseada no método USEPA 200.7 (1994). O comprimento de onda selecionado para calibração e análise do ferro foi em 259,9 nm, para o alumínio, 308,2 nm e para o manganês, 257,6 nm. As curvas de calibração foram elaboradas em instantes prévios a leitura das amostra. Como padrão interno foi utilizado o ítrio, a partir de uma solução padrão certificada a 1000 mg.L⁻¹ específica para aplicação em ICP (Merck). O limite de quantificação validado para o método foi de 0,01 mg.L⁻¹.

Todas as amostras foram acidificadas a pH inferior a 2 com ácido nítrico (1:1) no momento da geração e mantidas sob refrigeração a 4°C até o momento da análise. As amostras foram diluídas em balão volumétrico de 25 mL, no qual também foram acrescentados 0,125 mL do padrão interno e 0,5 mL de ácido nítrico concentrado (Suprapur, Merck). Durante o preparo das amostras não foi realizada nenhuma etapa de digestão ácida, sendo analisadas, portanto, as concentrações de Al, Fe e Mn não-digeridos.

3.4.1.2 Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido

As análises de carbono orgânico dissolvido não-purgável (CODNP) foram realizadas conforme método USEPA 415.3 (2009). O equipamento utilizado como analisador foi o modelo TOC 5000A, da empresa Shimadzu, o qual opera em modo de combustão a 680°C catalisada em ar sintético e subsequente análise de gás carbônico (CO₂) em detector infravermelho NDIR.

As amostras encaminhadas para a análise de CODNP foram filtradas em membrana de acetato de celulose, marca Sartorius, com porosidade de 0,45 μm . Imediatamente após a filtração as amostras foram acidificadas com HCl concentrado até pH inferior a 2. Visando a eliminação do carbono inorgânico presente nas amostras, as mesmas passaram pela etapa de purga, na qual gás nitrogênio foi borbulhado, na vazão de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, por 5 minutos. As amostras foram mantidas sob refrigeração a 4°C, e analisadas no mesmo dia da geração.

O procedimento utilizado como referência para análise de carbono orgânico dissolvido (COD) exige que todo o carbono inorgânico seja removido previamente a análise de carbono orgânico, a fim de se evitar interferências no método. Conjuntamente a esse procedimento, durante a etapa de purga, admite-se também que o carbono orgânico purgável, eventualmente presente nas amostras, também é eliminado. Ou seja, a determinação será referente ao carbono orgânico não volátil, que não será eliminado na etapa de purga.

A injeção de cada amostra foi realizada em triplicata, e o valor médio considerado como resultado final mediante a constatação de um coeficiente de variação (CV) inferior a 2%. Instantes prévios ao início da injeção das amostras, a curva de calibração e as condições de operação do equipamento foram verificadas através do preparo e análise de um padrão de COT de concentração conhecida. Duas curvas de calibração foram inseridas no equipamento, situando-se uma delas entre as concentrações de 0,1 a 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e a outra de 10 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O limite de quantificação validado para o método foi de 0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.4.2 Espectrometria de Absorção e Luminescência Molecular

3.4.2.1 Absorbância em 254 nm (UVA_{254}) e Absorbância Específica (SUVA)

A determinação da absorbância em 254 nm (UVA_{254}) tem sido considerada uma análise, em muitos casos, como substituta ao COD, com o agravante de identificar unicamente o caráter aromático do conteúdo carbônico. Já a absorbância específica (SUVA) permite descrever a natureza da matéria orgânica natural (MON) em água em termos de hidrofobicidade e hidrofiliidade (MATILAINEN *et al.*, 2011).

As amostras encaminhadas para análise de absorvância em 254 nm foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm, visando o cálculo posterior de absorvância específica. As amostras, após filtração, foram analisadas em espectrofotômetro HACH DR500, em cubeta de quartzo com caminho ótico de 10 mm, em 254 nm como comprimento de onda (USEPA 415.3, 2009).

Já a absorvância específica (SUVA) foi obtida através do cálculo com os resultados das análises de COD e absorvância UV em 254 nm, em métodos anteriormente descritos. A Equação 7 indica a forma de cálculo da absorvância específica (SUVA).

$$SUVA = \left(\frac{UVA}{COD} \right) * 100 \quad (7)$$

onde:

SUVA = absorvância específica (L.mg⁻¹.m⁻¹)

UVA = absorvância UV em 254 nm (cm⁻¹), após filtração em membrana 0,45 µm

COD = carbono orgânico dissolvido (mg.L⁻¹)

3.4.2.2 Espectros de Emissão/Excitação de Fluorescência

As amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 µm) e armazenadas sob refrigeração a 4°C. As leituras foram realizadas no mesmo dia de geração das amostras.

As matrizes de excitação-emissão (MEE) foram obtidas através do espectrofluorímetro Cary Eclipse (Varian Inc.) utilizando-se a lâmpada de xenônio a uma voltagem de 800 V. Adotaram-se fendas de 10 nm tanto para emissão quanto para excitação. Os espectros foram obtidos em modo *scan* de emissão entre os comprimentos de onda de 220 a 900 nm para emissão e 220 a 700 nm para excitação. A velocidade de varredura foi de 24000 nm/min com intervalo de 5 nm para emissão e de 10 nm para excitação.

Para conversão das MEE em fator resposta experimental, foi verificada a redução de intensidade de fluorescência restritamente no comprimento de onda de excitação de 330 nm e emissão em 425 nm. De acordo com Coble (1996) e Stedmon *et al.* (2003), a região que abrange tal pico é identificada como C, referente

a compostos húmicos com emissão de fluorescência na região do visível. O método de seleção de picos, a partir de gráficos de contorno de MEE, é tradicional para caracterização da fluorescência de MON (BAGHOTH *et al.*, 2011)

3.4.3 Análises Cromatográficas

3.4.3.1 2-MIB e geosmina

Previamente à análise cromatográfica, foi executada uma etapa de micro extração líquido-líquido, conforme proposto por Ma *et al.* (2007), na qual 200 mL de amostra são expostos a agitação com barra magnética durante 45 minutos, após a adição de 35 g de sulfato de sódio e 2,5 mL de hexano. A fase orgânica sobrenadante foi segregada, e concentrada até 0,2 µL com gás nitrogênio, para posterior injeção em CG/MS.

As análises dos contaminantes 2-MIB e geosmina foram realizadas em um cromatógrafo a gás, marca Varian, modelo CP3800, acoplado a um detector de massas (SATURN 2000). O volume de amostra injetado em CG/MS foi de 4 µL, em modo *splitless*, ou seja, sem fracionamento parcial de amostra. O fluxo do gás de arraste (He) foi mantido constante em 1 mL.min⁻¹. A coluna capilar utilizada foi CP-Sil8 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm), marca Varian. A temperatura do injetor foi mantida na temperatura de 250°C. A programação de aquecimento do forno iniciou-se com a temperatura de 35°C a qual sofreu uma ascensão na taxa de 15°C/min até atingir a temperatura final de 260°C, sendo esta última mantida por 5 minutos. O modo de ionização foi por impacto de elétrons (EI), com leituras na taxa de 1 scan.s⁻¹, em modo SIM (*selected ion monitoring*). A faixa de aquisição de massas situou-se entre 91 e 135 amu.

Em relação a quantificação, o contaminante 2-MIB foi identificado através do seu íon principal em 95 amu, e o contaminante geosmina, em 112 amu. Cabe ressaltar que tais valores de massa atômica foram checados com a biblioteca NIST do próprio CG/MS (Figura 8). As curvas de calibração apresentaram respectivamente para os contaminantes 2-MIB e geosmina os coeficientes de correlação linear (R²) de 97,39% e 99,07%. O limite de quantificação validado para o

método foi de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos os contaminantes, e a padronização realizada foi externa.

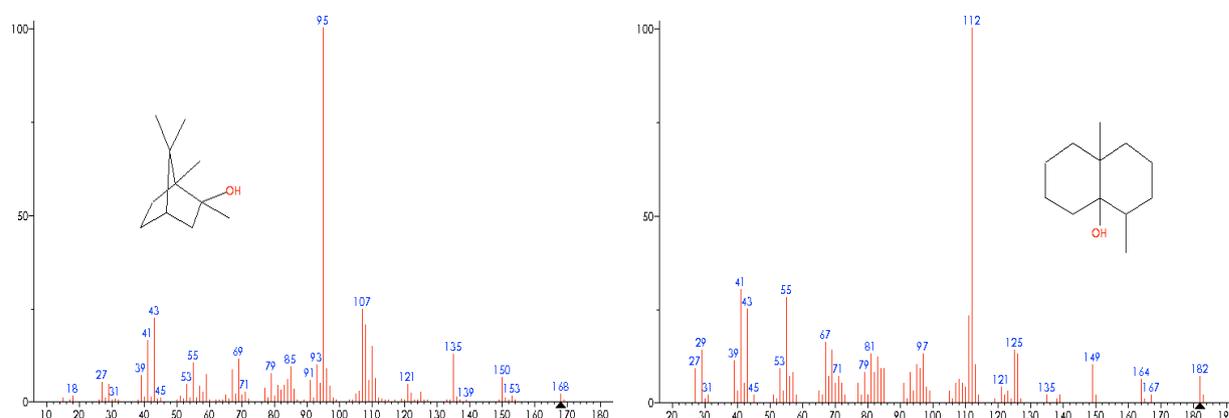


Figura 8. Espectros de massa referentes aos compostos (a) 2-MIB e (b) geosmina.

Fonte: NIST (1998).

3.4.3.2 Trihalometanos (THM)

A análise de trihalometanos foi realizada conforme proposto pelo *Standard Methods* (APHA, AWWA, WPCF, 2005), em método 6200B referente a análise de compostos voláteis através de cromatografia gasosa, acoplada ao detector de massas, em coluna capilar e método de extração *Purge and Trap* (P&T). O limite de quantificação validado para o método é de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

As amostras foram analisadas em duplicata, transferidas diretamente em *vials* de 50 mL preenchidos em sua totalidade a fim de se evitar a presença de *headspace*, com a presença de tiosulfato de sódio sólido para eliminar eventuais teores residuais de cloro. As amostras foram mantidas sob refrigeração a 4°C até o momento de sua análise, sendo o período máximo de 7 dias.

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O planejamento experimental foi criado com o auxílio do software Statgraphics Centurion XVI.I e os gráficos foram gerados pelo software STATISTICA 7. O planejamento executado gerou dados passíveis de análise de variância (ANOVA) bem como a geração de gráficos de superfície de resposta.

O planejamento composto central (CCD) foi selecionado com o objetivo de avaliar possíveis efeitos quadráticos de interação entre os fatores selecionados, através de um número reduzido de experimentos envolvendo 2 variáveis (SCHWAAB; PINTO, 2011). Além disso, a superfície de resposta gerada por este tipo de planejamento também possibilita a visualização de uma condição otimizada do tratamento. As variáveis contempladas foram o tempo de residência (ou reacional), em minutos, e a concentração do oxidante, em mg.L^{-1} .

Segundo Neto *et al.* (2001), em geral o planejamento composto central para k fatores, devidamente codificados como (x_1, \dots, x_k) , é formado de três partes: fatorial com coordenadas $x_i = -1$ ou $x_i = +1$ (para todos os $i = 1, \dots, k$); axial com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a um certo valor α (ou $-\alpha$); e o ponto central, onde $x_1 = x_k = 0$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA DO RIO IRAÍ

Na Tabela 2 constam os valores máximos e mínimos, o valor médio e o desvio padrão de cada parâmetro analisado entre as 5 amostragens realizadas durante a 1ª. fase. As mesmas estão relacionadas à sazonalidade final de inverno e ao longo de toda primavera.

Tabela 2. Caracterização das amostras de água do rio Iraí utilizadas na 1ª. fase.

PARÂMETRO	UNIDADE	1a. FASE			
		VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO	VALOR MÉDIO	DESVIO PADRÃO
pH	-	6,85	7,04	6,95	0,08
Temperatura Ar	°C	15	23	18,6	3,2
Temperatura Água	°C	16,7	21,8	18,5	1,9
Condutividade	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	46	52,5	47,8	2,75
Oxigênio Dissolvido	mg.L^{-1}	5,18	7,53	6,65	0,91
Cloreto	mg.L^{-1}	2,531	3,414	2,895	0,372
Acetato	mg.L^{-1}	<0,05	<0,05	<0,05	-
Nitrato	mg.L^{-1}	0,609	1,156	0,788	0,220
Sulfato	mg.L^{-1}	1,011	1,376	1,123	0,151
Ferro	mg.L^{-1}	0,686	1,021	0,868	0,127
Alumínio	mg.L^{-1}	0,499	0,566	0,544	0,029
Manganês	mg.L^{-1}	0,031	0,161	0,075	0,050
Carbono Total	mg.L^{-1}	7,864	10,52	9,100	1,038
Carbono Inorgânico	mg.L^{-1}	1,983	2,397	2,224	0,200
Carbono Orgânico	mg.L^{-1}	5,503	8,537	6,876	1,141
CODNP	mg.L^{-1}	5,005	6,172	5,474	0,430
UVA254	cm^{-1}	0,089	0,107	0,097	0,007
SUVA	$\text{L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$	1,62	2,01	1,77	0,16
Turbidez	NTU	8,34	15,2	12,8	2,77
Cor Aparente	$\text{mg PtCo} . \text{L}^{-1}$	98	232	138	53,8
Cor Verdadeira	$\text{mg PtCo} . \text{L}^{-1}$	13	28	18	6,1
SST	mg.L^{-1}	5	13	8,75	3,10

Os valores médios verificados para as concentrações dos metais ferro e manganês situaram-se dentro das faixas mencionadas por Di Bernardo e Paz (2008), referentes a águas superficiais. Cabe ressaltar que as amostras de água bruta destinadas para a análise de metais não sofreram processo de digestão ou

abertura. Tal fato pode ter implicado em concentrações relativamente menores dos metais ferro e manganês.

Os resultados dos parâmetros cor verdadeira, turbidez, nitrato e sulfato mantiveram-se bem abaixo dos limites propostos pelo CONAMA 357/2005 no enquadramento de águas doces Classe 2. Sendo os valores máximos destes limites, respectivamente, 75 mg PtCo.L⁻¹, 100 NTU, 10 mg.L⁻¹ e 250 mg.L⁻¹.

Através do parâmetro calculado SUVA e dos resultados apresentados na Tabela 2 (SUVA_{médio} = 1,77 ± 0,16 L.mg⁻¹.m⁻¹), constata-se que as amostras de água apresentam em sua composição conteúdo em grande parte não-húmico, de baixa hidrofobicidade, com massa molecular e densidade de carga reduzidas (MATILAINEN *et al.*, 2010).

Na Tabela 3, constam os valores mínimos, máximos e médios de cada parâmetro analisado entre as 3 amostragens realizadas durante a 2^a. fase.

Tabela 3. Caracterização das amostras de água do rio Iraí utilizadas na 2^a. fase.

PARÂMETRO	UNIDADE	2a. FASE			
		VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO	VALOR MÉDIO	DESVIO PADRÃO
pH	-	6,5	6,74	6,63	0,11
Temperatura Ar	°C	17	23	18,8	2,9
Temperatura Água	°C	15,5	23,9	17,7	4,1
Condutividade	µS.cm ⁻¹	40,9	59,3	49,5	7,55
Oxigênio Dissolvido	mg.L ⁻¹	4,13	7,18	5,88	1,37
Cloreto	mg.L ⁻¹	2,566	3,538	3,14	0,410
Acetato	mg.L ⁻¹	<0,05	<0,05	<0,05	-
Nitrato	mg.L ⁻¹	1,278	3,201	1,952	0,889
Sulfato	mg.L ⁻¹	0,366	1,448	0,671	0,520
Ferro	mg.L ⁻¹	0,712	0,874	0,790	0,068
Alumínio	mg.L ⁻¹	0,224	0,931	0,636	0,308
Manganês	mg.L ⁻¹	0,0215	0,0779	0,043	0,024
Carbono Total	mg.L ⁻¹	8,771	9,944	9,280	0,592
Carbono Inorgânico	mg.L ⁻¹	2,487	3,698	3,039	0,507
Carbono Orgânico	mg.L ⁻¹	5,801	6,745	6,269	0,386
CODNP	mg.L ⁻¹	3,82	5,43	4,531	0,776
UVA254	cm ⁻¹	0,11	0,20	0,15	0,04
SUVA	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹	2,08	4,04	3,29	0,85
Turbidez	NTU	7,42	24,5	16	7,1
Cor Aparente	mg PtCo . L ⁻¹	77	151	124	34,7
Cor Verdadeira	mg PtCo . L ⁻¹	20	49	34	12,19
SST	mg.L ⁻¹	10	22	13,9	5,604

De acordo com a Tabela 3, verificam-se valores mais elevados para os parâmetros nitrato, alumínio, turbidez, cor verdadeira e sólidos suspensos totais, quando comparados aos resultados obtidos durante a 1ª. fase. Tal fato pode ser atribuído ao elevado índice de pluviosidade ocorrido no mês de junho/2012. Além disso, valores elevados de nitrato podem indicar a ocorrência de alguma atividade antrópica, podendo estar relacionada às fontes pontuais (contaminação por esgoto) ou difusas, oriundas de regiões agrícolas (PANNO *et al.*, 2008; ARAUZO *et al.*, 2011).

Ainda nesta 2ª. fase, observou-se também que os valores mínimo e máximo do parâmetro calculado SUVA mostraram-se superiores aos valores constatados na 1ª. fase. O valor médio de $3,29 \text{ L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$ indica a presença de uma mistura de ácidos húmicos aquáticos e outros tipos de matéria orgânica natural. Havendo uma mistura entre MON de caráter hidrofílico e hidrofóbico com compostos de diferentes massas moleculares (MATILAINEN *et al.*, 2010).

Com base nos resultados obtidos foi possível calcular o coeficiente de variação (CV) para cada parâmetro analisado durante ambas as fases. De acordo com a Figura 9, verifica-se que os parâmetros que mais oscilaram entre as amostragens dos meses de setembro a dezembro (1ª. fase) foram concentração de manganês, cor aparente, cor verdadeira, turbidez e sólidos suspensos totais. A variação pode estar atrelada a ocorrência de chuvas em intensidades variáveis ao longo do período de tempo estudado (DI BERNARDO; PAZ, 2008).

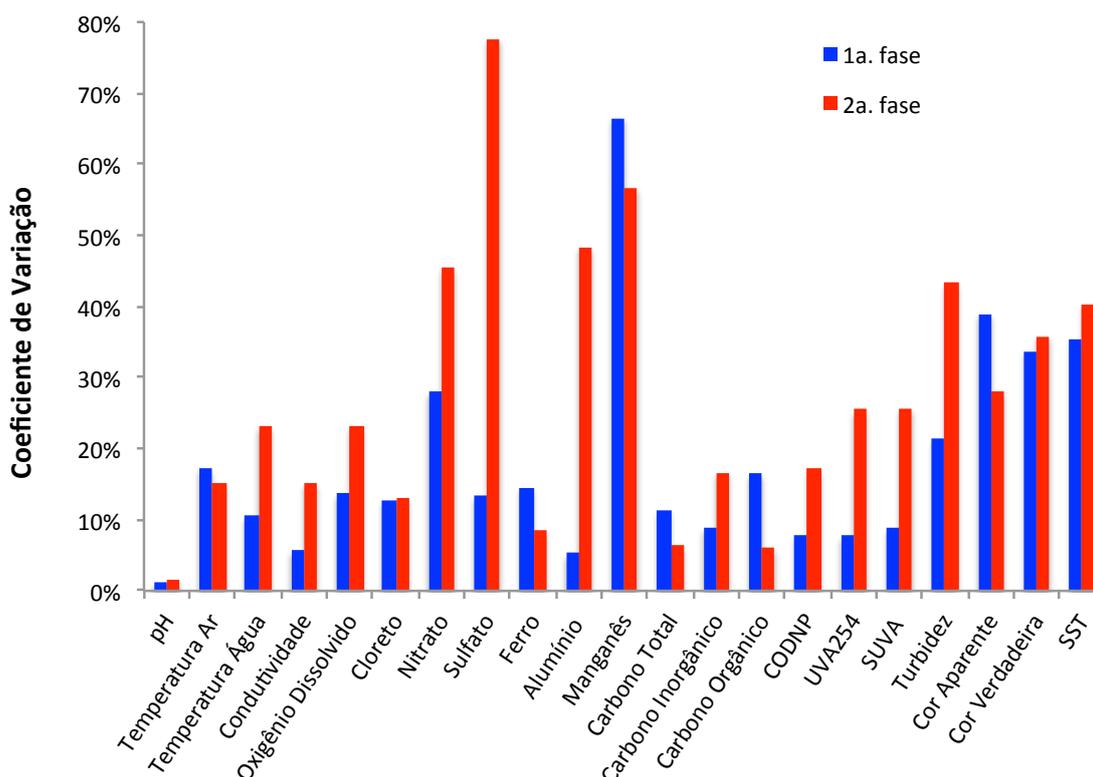


Figura 9. Coeficiente de variação por parâmetro analisado durante a caracterização da água do rio Iraí nas 1ª. e 2ª. fases.

Em avaliação dos dados referentes à 1ª. fase, nota-se que os parâmetros relacionados ao conteúdo carbônico das amostras, sendo eles o CODNP, a absorvância em 254 nm (UVA) e a absorvância específica (SUVA), apresentaram um CV inferior a 10%.

Em análise dos coeficientes de variação dos parâmetros monitorados na 2ª. fase, nota-se que os valores acima de 40% foram para os parâmetros nitrato, sulfato, manganês, alumínio e turbidez. Em relação a estes dois últimos parâmetros, acredita-se que o elevado coeficiente de variação esteja associado a ocorrência de chuvas em período antecedente a duas amostragens específicas.

De modo geral, grande parcela dos parâmetros analisados ao longo da 2ª. fase apresentaram variabilidade superior à caracterização da 1ª. fase. Incluindo os parâmetros relacionados ao conteúdo carbônico, como CODNP, absorvância em 254 nm e a absorvância específica (SUVA).

Em todas as amostragens do rio Iraí foram efetuadas varreduras de absorbância em UV, e os espectros resultantes foram comparados através da Figura 10.

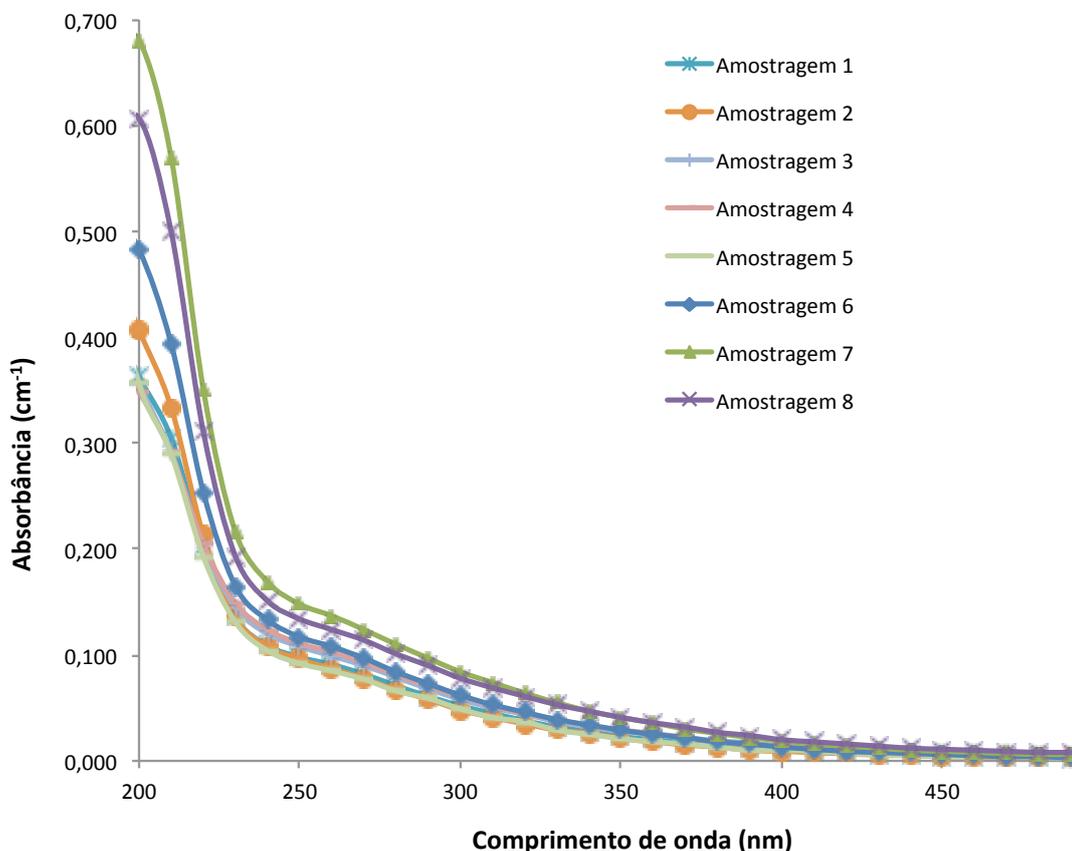


Figura 10. Espectros de varredura UV referentes às amostragens de água realizadas no rio Iraí.

Os valores de área dos espectros apresentados na Figura 10, referentes à 1ª fase (amostragens de 1 a 5), variaram de 20,2 a 23,8 cm². Utilizando a relação recomendada por Kim e Yu (2007), entre as absorbâncias nos comprimentos de onda 253 e 203 nm, relacionada à formação de subprodutos de desinfecção, em todas as amostragens os únicos valores desta relação verificados foram 0,2 e 0,3.

Já em relação aos demais espectros referentes à 2ª fase (amostragens de 6 a 8), os valores de área variaram de 26,4 a 35,9 cm², indicando um aumento na concentração dos compostos que absorvem na região do UV-visível. Os valores de aromaticidade em 250 e 365 nm, mantiveram-se entre 19,4 e 25,8. No que diz respeito ao potencial de formação de subprodutos, a relação resultou no valor de 0,2 nas três amostragens.

4.2 ENSAIOS PRELIMINARES EM *JAR TEST* PARA DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM DE COAGULANTE E AVALIAÇÃO DA PRÉ-OXIDAÇÃO

4.2.1 Remoção de turbidez, UVA_{254} , CODNP e cor verdadeira

Segundo Di Bernardo e Paz (2008), existe uma dosagem mínima de coagulante, para a qual se obtém valores de turbidez e cor verdadeira menores que 1 uT e 5 uH, respectivamente. A partir desse valor mínimo, tem-se uma faixa de dosagem na qual os resultados obtidos são satisfatórios. Quando se verifica que o valor máximo de redução para os parâmetros foi atingido, na sequência pode-se constatar o fenômeno da reversão de carga. Portanto, a dosagem de coagulante a ser escolhida deverá recair entre os valores que resultaram em turbidez final filtrada inferior à 1 NTU.

Ensaio preliminares permitiram verificar a eficiência das etapas de coagulação, floculação e sedimentação. Foi possível avaliar o desempenho das condições operacionais selecionadas nestas etapas de pré-tratamento da água bruta, para posterior tratamento oxidativo avançado. Inicialmente o parâmetro monitorado foi a turbidez em função de diferentes concentrações aplicadas de PAC. Através do gráfico apresentado na Figura 11, observa-se claramente a ocorrência do fenômeno de reversão de carga a partir da concentração de 25 mg.L⁻¹ de PAC. Observa-se que a faixa ótima de dosagem de coagulante nesta amostragem situou-se entre 15 e 20 mg.L⁻¹.

A redução nos valores de turbidez fornece um indicativo de eficiência das etapas de tratamento de remoção de contaminantes, uma vez que este parâmetro está correlacionado tanto com a qualidade microbiológica da água, quanto às substâncias orgânicas e inorgânicas que geram risco à saúde (DI BERNARDO; PAZ, 2008). Segundo Matilainen *et al.* (2010), a etapa de coagulação/floculação historicamente vem sendo utilizada para remoção de cor, turbidez e patógenos. Entretanto, condições ótimas direcionadas a esses parâmetros nem sempre são semelhantes àquelas para remoção de MON.

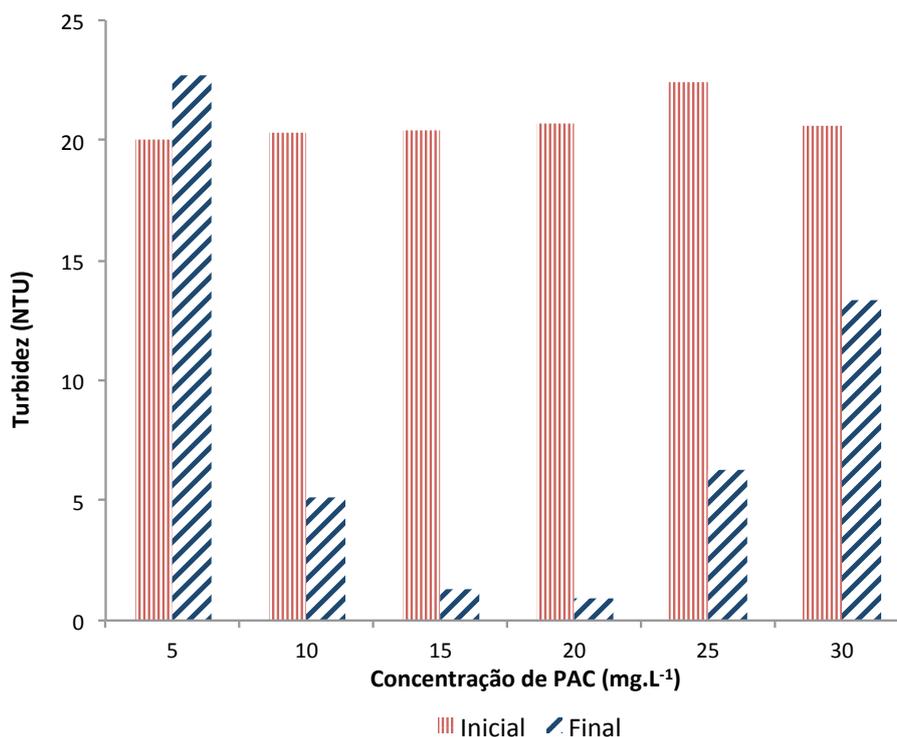


Figura 11. Gráfico ilustrativo da redução de turbidez após realização de Jar Test com diferentes concentrações de PAC.

Visando também verificar a influência da dosagem de coagulante em relação à redução de CODNP, UVA em 254 nm e cor verdadeira, ensaios adicionais em *Jar Test* foram realizados em amostragem distinta aos ensaios anteriormente descritos. Observou-se que as porcentagens mais elevadas de redução para os parâmetros CODNP, UVA₂₅₄ e cor verdadeira estiveram relacionadas aos menores valores finais de turbidez (Figura 12). O valor mínimo de turbidez final obtido, 0,58 NTU, correspondeu às porcentagens de redução 36, 85 e 100% para os respectivos parâmetros CODNP, UVA₂₅₄ e cor verdadeira.

A partir do gráfico exposto na Figura 12, verifica-se que nesta amostragem especificamente avaliada a dosagem ótima de coagulante deveria se manter entre 15 e 20 mg.L⁻¹. Para a determinação mais exata da concentração de PAC, a realização de pré-testes foi estabelecida para cada amostragem que posteriormente foi envolvida nos ensaios de oxidação avançada em UV.

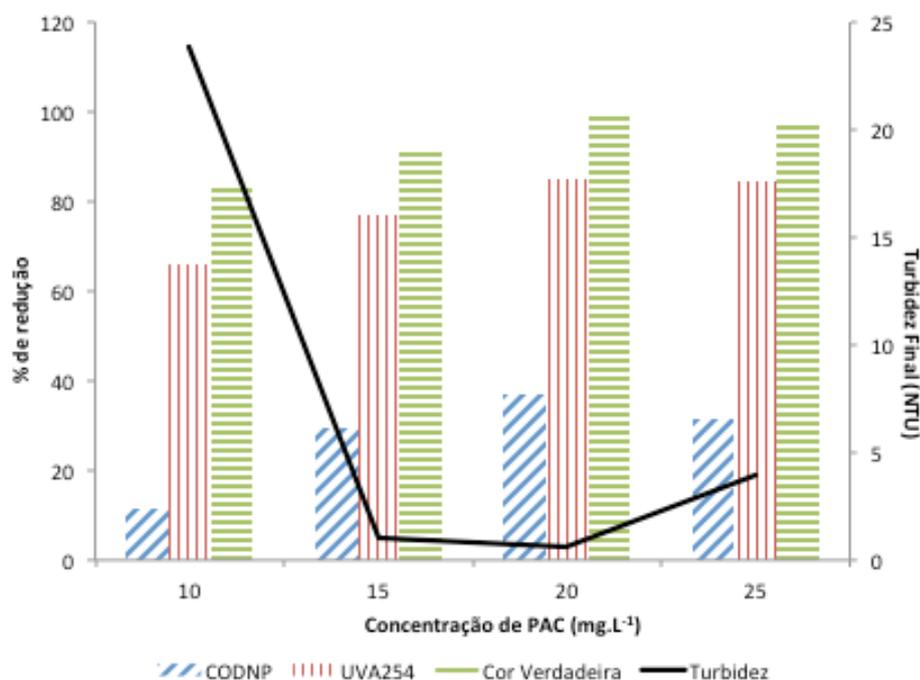


Figura 12. Porcentagem de redução nos parâmetros CODNP, UVA₂₅₄ e cor verdadeira comparativamente a turbidez final em função de diferentes concentrações de PAC.

4.2.2 Avaliação da etapa de pré-oxidação com hipoclorito de sódio, H₂O₂ e PAA

Com base no parâmetro turbidez, mensurado após a etapa de filtração, pode-se afirmar que não houve nenhuma distinção positiva ou negativa entre as amostras pré-oxidadas e não oxidadas. Após ensaios de pré-oxidação realizados com ácido peracético, resultado médio de turbidez foi constatado na ordem de 0,41 NTU. E para a mesma simulação de pré-tratamento na ausência do pré-oxidante, em mesma amostragem, o valor final de turbidez filtrada foi de 0,38 NTU. Tal proximidade entre resultados de turbidez em matrizes pré-oxidadas e não oxidadas pode ser observada similarmente na aplicação de hipoclorito de sódio e de H₂O₂.

Em relação ao parâmetro UVA₂₅₄, observou-se que os valores máximos de redução (76,6; 76,3; 77,2 e 75,8%) corresponderam às concentrações reduzidas de oxidantes, ou até mesmo na ausência da etapa (Figura 13). Em estudo comparativo entre os coagulantes PAC e sulfato de alumínio, Yang *et al.* (2010) obtiveram resultados de remoção de UVA₂₅₄ com PAC entre 57 e 52%.

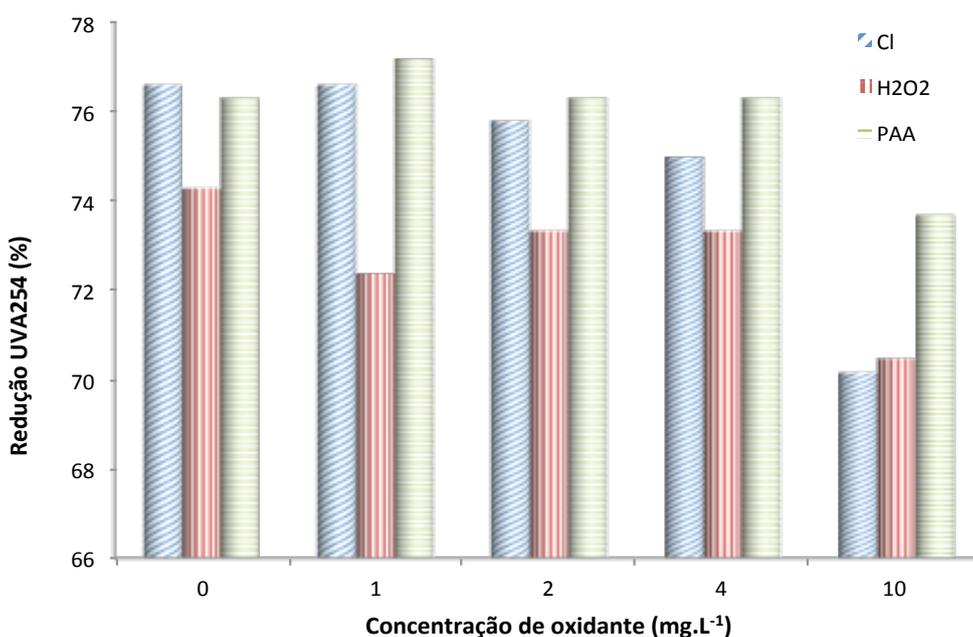


Figura 13. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H₂O₂ e PAA em relação à redução de UVA₂₅₄ em água tratada.

A pré-oxidação com 10 mg.L⁻¹ de H₂O₂ implicou na perda de 4 pontos percentuais na eficiência se comparada a ausência de pré-oxidante. Entretanto, sabe-se por meio de testes previamente realizados, que o peróxido de hidrogênio nesta concentração contribui com 0,006 cm⁻¹ no valor de absorvância em 254 nm. De acordo com Wang *et al.* (2006), a absorvância do H₂O₂ aumenta a medida que o comprimento de onda no espectro UV diminui.

A pré-oxidação com hipoclorito de sódio, na concentração de 10 mg.L⁻¹ de cloro ativo, resultou na perda de 7,5 pontos percentuais na eficiência de redução de UVA₂₅₄. Cabe ressaltar que a presença de residual dos oxidantes após o tempo decorrido de pré-oxidação e coagulação/floculação/sedimentação (51 minutos) foi o principal fator contribuinte para manutenção ou elevação dos valores finais de UVA₂₅₄. Considerando também que a presença de residual indica uma baixa de demanda de oxidante nas condições testadas. Portanto, presume-se que na pré-oxidação com cloro e H₂O₂ as condições não foram favoráveis à ocorrência de degradação dos compostos aromáticos presentes na matriz.

Em relação ao ácido peracético, cabe mencionar que junto à concentração dosada deste oxidante, também se insere por consequência o peróxido de hidrogênio. E este, por sua vez, permanece presente na concentração de

aproximadamente 1,4 vezes a mais que a concentração do próprio ácido peracético. Além disso, relewa-se a variação no pH de sedimentação de 6,9 (sem pré-oxidação) a 5,95 (com 10 mg.L⁻¹ de PAA), em função do caráter ácido da solução de PAA.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 13, verifica-se que a pré-oxidação com PAA não incrementou a UVA₂₅₄ quando as concentrações 1, 2 e 4 mg.L⁻¹ foram testadas. Tal fato era esperado, uma vez que a solução de ácido peracético na concentração de 4 mg.L⁻¹ contribui em 0,004 cm⁻¹. A pré-oxidação efetuada com 10 mg.L⁻¹ de PAA implicou na perda de 2,6 pontos percentuais na eficiência na redução de SUVA. Pode-se sugerir a ocorrência de leve remoção de compostos aromáticos que absorvem radiação UV em 254 nm, através da adsorção dos colóides de ácidos húmicos e co-precipitação pelas espécies hidrolisadas em pH 6,0 (ZHANG *et al.*, 2008).

Na Figura 14, o gráfico apresenta a redução de CODNP após as etapas de pré-oxidação, coagulação, floculação e sedimentação para os três oxidantes avaliados. Verifica-se que a eficiência média de redução de CODNP após as etapas de clarificação, isentas de pré-oxidante, foi de aproximadamente 20,7%. Resultados obtidos por Yang *et al.* (2010) direcionados a remoção de COD com PAC mantiveram-se entre 38 e 33%.

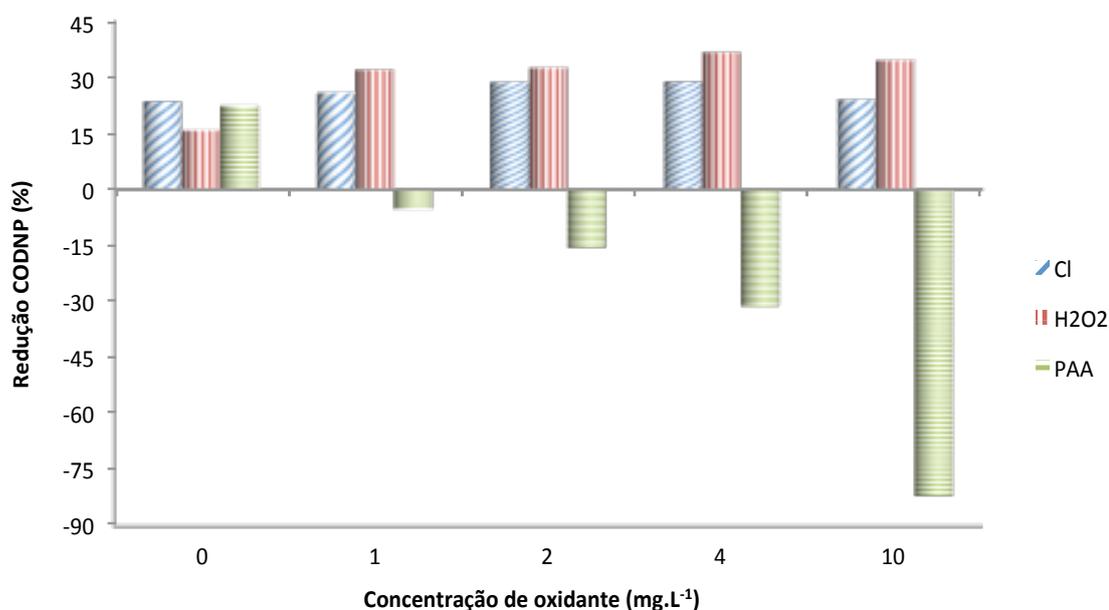


Figura 14. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H₂O₂ e PAA em relação à redução de CODNP em água tratada.

Nos ensaios realizados com o pré-oxidante PAA, nota-se claramente o acréscimo de CODNP nas amostras em tratamento (KITIS, 2004; SOUZA; DANIEL, 2005), não sendo possível avaliar a eficiência de redução do processo de coagulação/floculação/sedimentação. A presença do ácido acético em solução, bem como o próprio conteúdo carbônico do ácido peracético ($C_2H_4O_3$), ocasiona um incremento de 0,74 vezes a concentração de PAA aplicada, de acordo com ensaios previamente realizados.

O efeito da etapa de pré-oxidação também foi avaliado em relação a concentração final de ferro não-digerido, após as etapas de coagulação, floculação e sedimentação na presença e na ausência de oxidantes. De acordo com a Portaria 2.914 (BRASIL, 2011), o valor máximo permitido (VMP) para o ferro é de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$, conforme Figura 15.

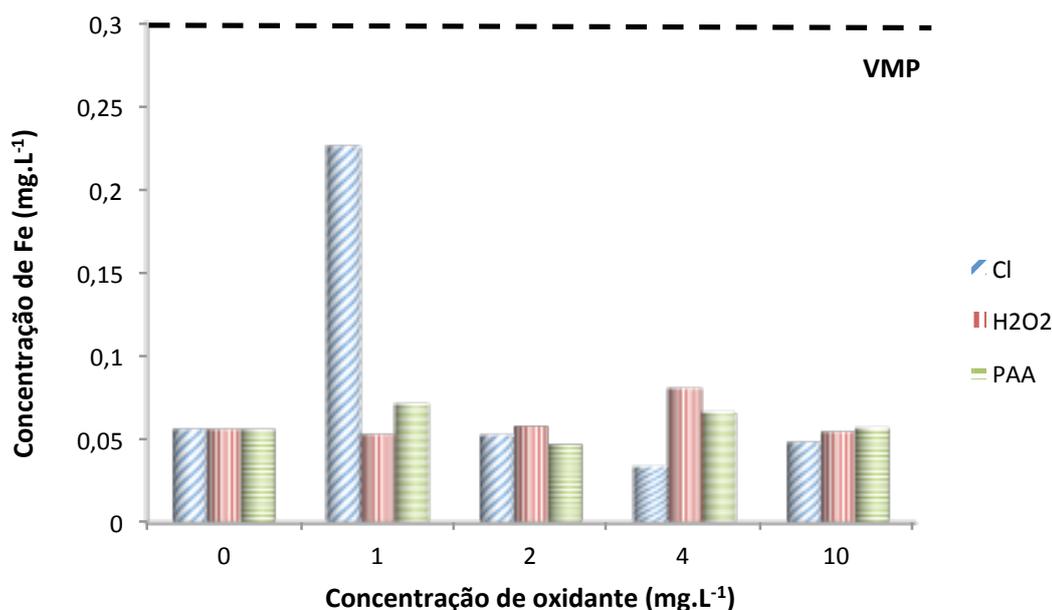


Figura 15. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H_2O_2 e PAA em relação à concentração final de ferro em água tratada.

A amostra bruta utilizada nesta batelada de ensaios apresentou $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro, sendo assim possível verificar que somente a ação do coagulante (ausência de pré-oxidante) foi suficiente para reduzir a concentração do metal a $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$. Segundo Barroso e Cordeiro (2003), entre outros mecanismos de remoção de metais no tratamento de água encontram-se a adsorção e a complexação com compostos orgânicos agregados aos flocos durante a coagulação/floculação.

Avaliando-se o desempenho de cada pré-oxidante, as concentrações finais de ferro variaram entre as dosagens, entretanto com nenhum oxidante a concentração do metal ultrapassou $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Com exceção da pré-oxidação com 1 mg.L^{-1} de cloro, a qual resultou em $0,23 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro. Possivelmente, tal resultado foi ocasionado por algum tipo de erro analítico, ou até mesmo uma contaminação externa.

Em relação à concentração final de manganês, assim como o efeito observado na concentração de ferro, notou-se eficiência total do processo de coagulação/floculação/sedimentação (Figura 16). De acordo com a Portaria 2.914 (BRASIL, 2011), o VMP determinado para o manganês é de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. A pré-oxidação com cloro em todas as dosagens gerou resultados de concentração de manganês inferiores ao limite de quantificação do método ($\text{LQ} = 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$). Em função disso, não é possível visualizar na Figura 16 as colunas referentes ao pré-oxidante cloro.

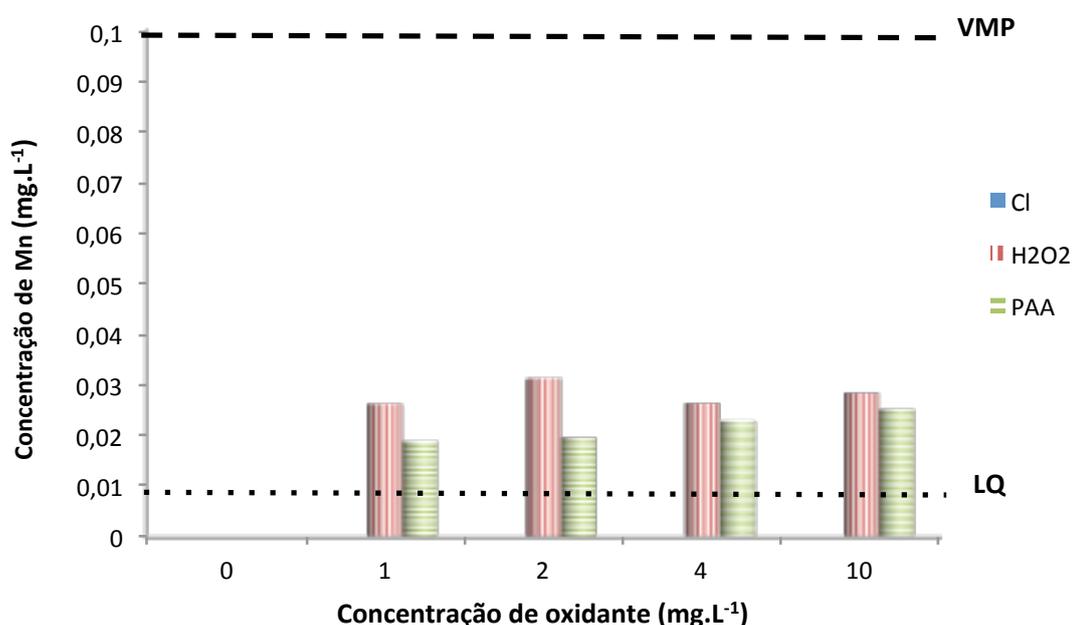


Figura 16. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H_2O_2 e PAA em relação à concentração final de manganês em água tratada.

Pode-se sugerir que, em função da concentração inicial de manganês nesta amostra situar-se próxima a $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$, a dosagem de cloro foi suficiente para a oxidação do metal. Raveendran *et al.* (2001) também obtiveram eficiência máxima na remoção de manganês com cloro na pré-oxidação (5 min), no entanto a dosagem

necessária foi de 20 mg.L^{-1} . Esta dosagem elevada foi justificada pela demanda de oxidante da própria matriz em estudo.

Estudos realizados por Ramos (2010) avaliaram a eficiência do dióxido de cloro na pré-oxidação de água superficial para remoção de ferro e manganês. Não foram observados resultados positivos para remoção destes metais complexados com a MOD, mesmo com a utilização de dosagens da ordem de 4 vezes a demanda teórica.

Através dos resultados constatados para os parâmetros turbidez, concentração de ferro e manganês, verifica-se que as etapas de coagulação, floculação e sedimentação foram suficientes para o enquadramento no VMP proposto pela Portaria 2.914 (BRASIL, 2011). A dosagem de 12 mg.L^{-1} de PAC e a ausência de pré-oxidantes foram favoráveis ao pré-tratamento da amostragem realizada dentro das condições aplicadas.

Em relação à concentração residual de alumínio, observa-se através do gráfico presente na Figura 17, que o aumento da dosagem dos pré-oxidantes não resultou no decréscimo da concentração de alumínio na água sedimentada.

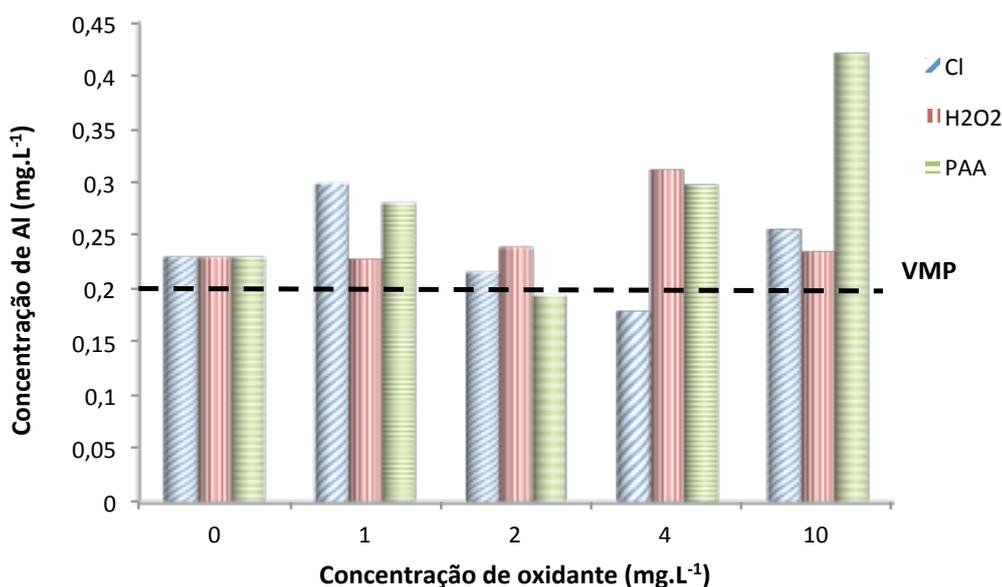


Figura 17. Estudo preliminar da etapa de pré-oxidação com Cloro, H_2O_2 e PAA em relação à concentração final de alumínio em água tratada.

Cabe salientar que a amostra bruta utilizada nestes ensaios apresentava um teor de alumínio de $0,55 \text{ mg.L}^{-1}$. Em todos os ensaios, com e sem a etapa de pré-oxidação, a concentração final de alumínio sofreu redução. Contudo, a maioria dos

ensaios não atingiu a eficiência necessária para o atendimento ao VMP ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$) disposto na Portaria 2.914 (BRASIL, 2011).

A concentração mais elevada de alumínio obtida foi no sequencial incluindo a etapa de pré-oxidação com PAA na concentração de 10 mg.L^{-1} . Em decorrência do pH final próximo a 5,6, levemente ácido, sugere-se o aumento na solubilidade do alumínio associado à matéria orgânica presente na matriz, ou a redução de eficiência da etapa de coagulação. De acordo com Matilainen *et al.* (2010), o hidróxi-cloreto de alumínio apresenta dentre outras vantagens o baixo teor residual de alumínio na amostra tratada. A concentração residual de alumínio na fase aquosa verificada por Zouboulis *et al.* (2008) durante ensaios de coagulação/floculação com PAC foi inferior a $130 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Especificamente, através dos ensaios realizados no presente trabalho, não é possível afirmar se os teores de alumínio acima do VMP devem-se ao residual remanescente do PAC, ou se ao próprio alumínio contido na amostra bruta que não foi removido pelo processo de coagulação/floculação/sedimentação.

Conforme os testes preliminares mostraram, acredita-se que a etapa de pré-oxidação no tratamento proposto para a matriz envolvida não implica em efeitos positivos evidentes. Possivelmente, se parâmetros biológicos fossem monitorados, como por exemplo, a remoção de algas (SHEN *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2009; RODRIGUEZ *et al.*, 2007a) e patógenos (MONARCA *et al.*, 2002), resultados positivos seriam verificados, conforme já reportado em literatura. Entre os parâmetros físicos e químicos, sugere-se para ensaios futuros o acompanhamento da cor aparente e clorofila *a*.

4.3 ENSAIOS EM REATOR UV MODO BATELADA COM AMOSTRA BRUTA

4.3.1 Tratabilidade de água bruta por processo oxidativo avançado UV/H₂O₂

Foram realizados 11 ensaios de tratabilidade, utilizando a mesma amostragem de água bruta, em diferentes condições de tempo e concentração de H₂O₂. Os resultados de eficiência para cada fator resposta, em porcentagem, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/H₂O₂ modo batelada com amostra bruta.

VARIÁVEIS		NÍVEIS				
		$-\sqrt{2}$	- 1	0	+ 1	$+\sqrt{2}$
Tempo de residência (min)		8,79	15	30	45	51,2
Concentração de H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)		2,93	5	10	15	17,07
ENSAIO	Tempo	[H ₂ O ₂]	Degradação CODNP (%)		Redução UVA ₂₅₄ (%)	
1	+ 1	+ 1	63,96		97,60	
2	$-\sqrt{2}$	0	16,15		68,00	
3	0	0	45,38		93,60	
4	0	$+\sqrt{2}$	52,82		96,00	
5	-1	-1	22,00		76,80	
6	0	0	44,82		92,80	
7	0	0	42,88		92,00	
8	+1	-1	32,32		94,40	
9	-1	+1	33,28		87,20	
10	$+\sqrt{2}$	0	47,57		97,60	
11	0	$-\sqrt{2}$	18,05		87,20	

Efeitos significativos: CODNP - [H₂O₂]=23±2,1; Tempo=21±2,1; TempoxTempo= -10,4±2,5; [H₂O₂]xTempo=10,2±3,0; [H₂O₂]x[H₂O₂]= -6,8±2,5. UVA₂₅₄ - Tempo=17,5±1,8; TempoxTempo= -9,1±2,1; [H₂O₂]=6,5±1,8.

A análise de resultados indicou que houve uma significância estatística tanto para os efeitos de primeira ordem quanto para os de segunda ordem em relação ao fator resposta degradação de CODNP. Para todos os efeitos o *p* manteve-se abaixo de 0,05 para um nível de confiança de 95%. O coeficiente R² obtido para este fator resposta foi de 98,0%, o qual indica que o planejamento proposto consegue explicar a variabilidade da degradação de CODNP. Portanto, os valores de eficiência obtidos puderam demonstrar que as variáveis tempo e concentração de H₂O₂ afetam positivamente a tratabilidade da água bruta em estudo, no processo UV/H₂O₂.

Cabe mencionar que o ensaio realizado somente com a radiação UV, durante 45 minutos, apresentou 10,3% de degradação de CODNP. Também não foi constatada eficiência relevante em relação a degradação de COD durante os ensaios de fotólise UV-C publicados por Goslan *et al.* (2006).

A superfície de resposta gerada a partir dos resultados de degradação de CODNP está inserida na Figura 18.

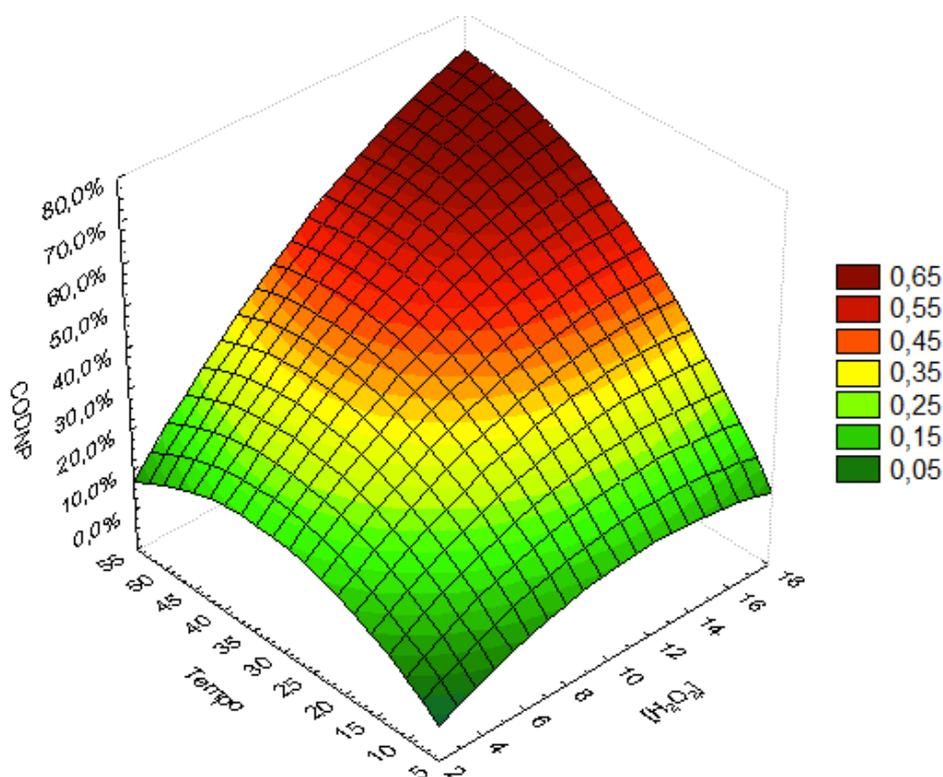


Figura 18. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta degradação de CODNP no tratamento da água bruta UV/H₂O₂.

Observa-se que a condição ótima foi definida para os níveis mais elevados tanto para tempo de residência quanto para concentração de H₂O₂, de acordo com a tendência firmada pela superfície de resposta. Com base nos resultados (Tabela 4), o maior e o menor valor de degradação de CODNP foram respectivamente 63,96% e 16,15%.

Em relação à redução de UVA₂₅₄, a interação de segunda ordem Tempo *versus* [H₂O₂] não se mostrou significativa, possibilitando a conclusão de que as variáveis selecionadas para este fator resposta não desempenham sinergia relevante. O coeficiente de correlação R² indica que o modelo selecionado explica em 96,3% as variações dos resultados obtidos para redução de UVA₂₅₄.

Através dos resultados ordenados na Tabela 4, observa-se que os valores de eficiência máxima - 97,6% (ensaio 1), 96,0% (ensaio 4), e 97,6% (ensaio 10) - foram obtidos em níveis distintos de tempo e concentração de H₂O₂. Com o auxílio da

superfície de resposta gerada (Figura 19), constata-se tal fato através da ampla região representada pela coloração vermelho intenso.

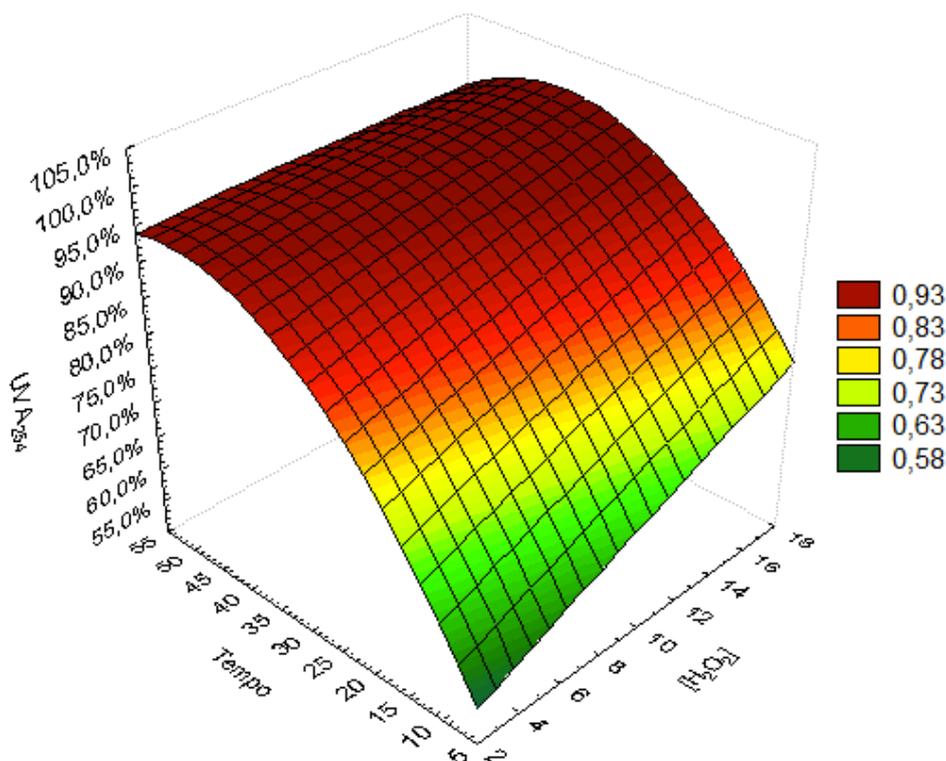


Figura 19. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de UVA₂₅₄ no tratamento da água bruta UV/H₂O₂.

Em ensaio realizado somente com a radiação UV, durante 45 minutos, obteve-se a eficiência de 56,8% para redução de UVA₂₅₄. O reduzido valor de eficiência da fotólise UV ressalta a importância da geração de radicais hidroxila através da adição do oxidante H₂O₂, nos processos de degradação da matéria orgânica natural.

Ao serem avaliados os resultados de ambos os fatores resposta em totalidade, nota-se que a degradação de CODNP apresentou menores valores de eficiência quando comparada à redução de absorvância em 254 nm. Dados similares também foram apresentados e discutidos pela literatura. Segundo Goslan *et al.* (2006), as ligações insaturações e o caráter aromático que contribuem com a absorvância em 254 nm são atingidas anteriormente a mineralização do CODNP.

Estudos realizados por Sarathy e Mohseni (2007), envolvendo concentrações similares de H₂O₂ durante o tratamento de água de superfície por UV, também não resultaram na mineralização da matéria orgânica natural. No entanto, a absorvância

em 254 nm reduziu significativamente, indicando a ocorrência de modificações estruturais do conteúdo carbônico. Alterações estas comprovadas posteriormente através da análise de distribuição de tamanho molecular.

Por fim, avaliando os demais parâmetros monitorados nos 11 ensaios de oxidação UV/H₂O₂, evidencia-se uma relação entre a eficiência dos fatores resposta e o consumo de H₂O₂. Nos ensaios que resultaram em eficiências superiores a 95% na redução de UVA₂₅₄, o consumo de H₂O₂ foi superior a 93%. O pH não sofreu variação maior que 0,7, considerando o pH da água bruta 7,0 e o menor pH após o tratamento UV/H₂O₂ próximo a 6,3. Após os ensaios 2 e 5, os quais apresentaram as menores eficiências, a água tratada apresentou cor verdadeira (5 e 8 mg PtCo.L⁻¹).

4.3.2 Tratabilidade de água bruta por processo oxidativo avançado UV/PAA

Foram realizados 11 ensaios de tratabilidade, utilizando a mesma amostragem de água bruta, em diferentes condições de tempo e concentração de PAA. Os resultados de eficiência para cada fator resposta, em porcentagem, estão apresentados na Tabela 5.

A análise dos resultados experimentais apontou significância para os efeitos de primeira e segunda ordem relacionados somente ao fator resposta redução de UVA₂₅₄ ($R^2 = 98,29\%$). Já o resultado de 54,6% para o coeficiente de correlação R^2 indica que o modelo quadrático utilizado não consegue se ajustar, nem estimar adequadamente, os resultados do fator resposta degradação de CODNP. Com o auxílio do *software* de estatística utilizado, notou-se que a redução no valor do erro padrão, fornecido pelos ensaios do ponto central, não influenciou de maneira relevante no valor do R^2 . Portanto, sugere-se a possível ocorrência de erros experimentais e de caráter analítico, ou alguma incompatibilidade entre a forma de cálculo do fator degradação de CODNP e a análise experimental.

Tabela 5. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/PAA modo batelada com amostra bruta.

VARIÁVEIS		NÍVEIS				
		$-\sqrt{2}$	- 1	0	+ 1	$+\sqrt{2}$
Tempo de residência (min)		8,79	15	30	45	51,2
Concentração de PAA (mg.L-1)		2,93	5	10	15	17,07
ENSAIO	Tempo	[PAA]	Degradação CODNP (%)		Redução UVA ₂₅₄ (%)	
1	+ 1	+ 1	41,88		94,48	
2	$-\sqrt{2}$	0	30,20		71,63	
3	0	0	43,10		91,49	
4	0	$+\sqrt{2}$	40,78		90,48	
5	-1	-1	28,22		74,81	
6	0	0	41,10		90,78	
7	0	0	34,90		90,78	
8	+1	-1	39,33		94,07	
9	-1	+1	22,54		82,07	
10	$+\sqrt{2}$	0	29,43		90,78	
11	0	$-\sqrt{2}$	23,68		84,96	

Efeitos significativos: UVA₂₅₄ - Tempo=14,7±1,0; Tempo×Tempo= -8,86±1,2; [PAA]=3,9±1,0.

Ainda em relação aos valores de degradação de CODNP, pode-se também admitir que a presença de ácido acético no meio reacional, proveniente da própria solução oxidante, atua como sequestrante de $\bullet\text{OH}$ (TANG, 2004). Dessa maneira, além de elevar a concentração de CODPN, impede a degradação de outros compostos orgânicos. Os valores de degradação de CODNP, quando comparados a alguns valores do processo UV/H₂O₂ (Tabela 4), nota-se melhor eficiência do processo UV/PAA nos ensaios 5, 8 e 11, uma vez que os níveis contemplados para concentração de PAA foram os inferiores. De maneira contrária, nos ensaios de níveis superiores de concentração de PAA (1, 4 e 9), a eficiência do processo UV/H₂O₂ foi superior (Tabela 4).

Através da avaliação dos resultados do fator resposta redução UVA₂₅₄ verifica-se que variável tempo de residência apresentou efeito positivo e superior ao fator concentração de oxidante, similarmente aos ensaios do processo UV/H₂O₂. A

redução da absorvância em 254 nm mais uma vez foi superior a degradação de CODNP, atingindo a eficiência máxima de 94,48%. A superfície de resposta gerada pela análise experimental (Figura 20) permite a visualização das condições experimentais de eficiência máxima (cor vermelha) e mínima (cor verde).

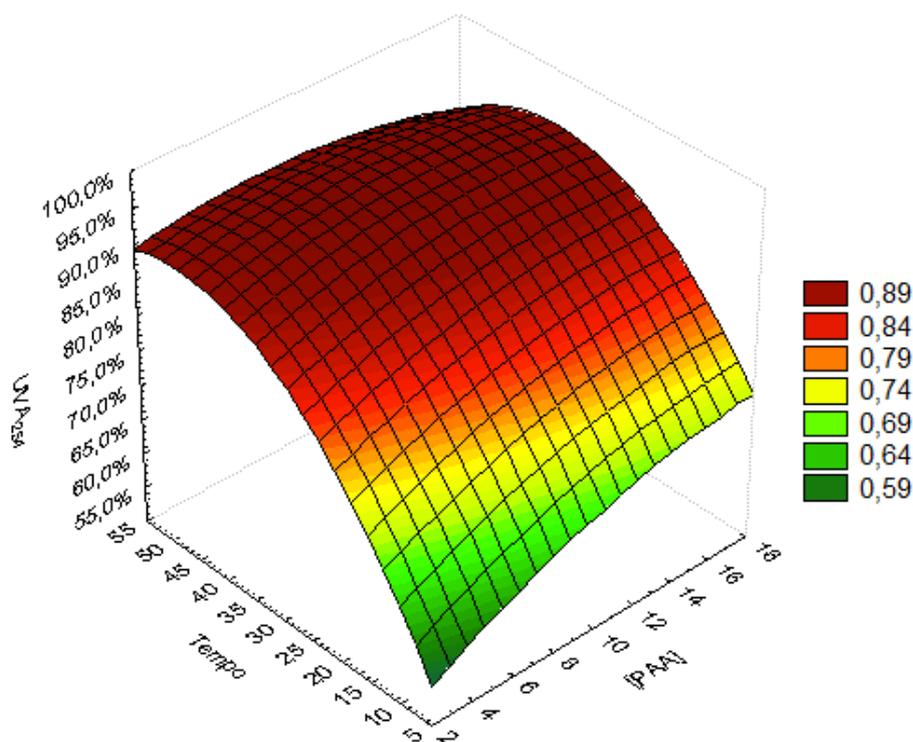


Figura 20. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de UVA₂₅₄ no tratamento da água bruta UV/PAA.

Entre os demais parâmetros monitorados, ressalta-se o rápido consumo de PAA, uma vez que oxidante apresentou consumo máximo em todos os ensaios, incluindo o ensaio 2, no qual ocorreu a exposição à radiação UV durante o menor tempo (8,79 min). De acordo com Kitis (2004), o ácido peracético apresenta estabilidade inferior ao H₂O₂. Tal consumo acelerado não pode ser atribuído ao pH, pois a variação desse parâmetro em todos os casos foi direcionada à acidez, apresentando um diferencial mínimo e máximo de 0,6 e 1,74, respectivamente.

Conforme mecanismo sugerido por Caretti e Lubello (2003), a reação radicalar ocasionada pela incidência de radiação UV sobre as moléculas de PAA pode formar além de radicais hidroxila, também o radical peridroxila ($\bullet\text{OOH}$). Porém, através dos fatores resposta e dos parâmetros monitorados nestes ensaios de tratabilidade UV/PAA, não foi possível verificar incremento substancial de eficiência quando comparado ao tratamento UV/H₂O₂.

4.4 ENSAIOS EM REATOR UV MODO BATELADA COM AMOSTRA PRÉ-TRATADA

4.4.1 Pré-tratamento em *Jar Test* seguido de processo oxidativo avançado UV/H₂O₂

Após a realização das etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, os resultados encontrados para cada parâmetro, bem como as eficiências parciais de remoção, estão ordenados na Tabela 6.

Tabela 6. Caracterização parcial da amostragem utilizada nos ensaios UV/H₂O₂ e após pré-tratamento em *Jar Test*.

	UNIDADE	Água Bruta	Água Pré-Tratada	% de redução
pH	-	6,85	7,08	-
Turbidez	NTU	15,2	0,14	99,1
Cor Verdadeira	mg PtCo.L ⁻¹	13	< 1	100
UVA₂₅₄	cm ⁻¹	0,089	0,034	61,8
CODNP	mg.L ⁻¹	5,494	3,041	44,6
SUVA	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹	1,6	1,12	30

Utilizando a água pré-tratada como matriz, foram realizados 11 ensaios de tratabilidade em diferentes condições de tempo de residência em reator UV e concentração de H₂O₂. Os resultados de eficiência para cada fator resposta, em porcentagem, estão apresentados na Tabela 7.

Para ambos os fatores resposta, o efeito da variável tempo de residência mostrou-se significativo com influência favorável ao processo UV/H₂O₂ no tratamento de água pré-tratada. A interação de segunda ordem Tempo *versus* [H₂O₂] não foi significativa em nenhum dos fatores resposta, sugerindo a ausência de sinergia entre as dois fatores nessas circunstâncias. Em relação à degradação de CODNP, obteve-se um coeficiente R² de 93,6%, indicando que o modelo quadrático proposto consegue explicar as variações entre resultados em grande maioria.

Tabela 7. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/H₂O₂ modo batelada com amostra pré-tratada em *Jar Test*.

VARIÁVEIS		NÍVEIS				
		$-\sqrt{2}$	- 1	0	+ 1	$+\sqrt{2}$
Tempo de residência (min)		8,79	15	30	45	51,2
Concentração de H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)		2,93	5	10	15	17,07
ENSAIO	Tempo	[H ₂ O ₂]	Degradação CODNP (%)		Redução UVA ₂₅₄ (%)	
1	+ 1	+ 1	39,86		97,06	
2	$-\sqrt{2}$	0	11,97		70,59	
3	0	0	31,57		91,18	
4	0	$+\sqrt{2}$	28,67		85,29	
5	-1	-1	13,29		82,35	
6	0	0	29,37		94,12	
7	0	0	31,27		88,24	
8	+1	-1	27,10		94,12	
9	-1	+1	28,35		85,29	
10	$+\sqrt{2}$	0	43,67		97,06	
11	0	$-\sqrt{2}$	9,31		94,12	

Efeitos significativos: CODNP - Tempo=17,5±2,8; [H₂O₂]=13,8±2,8; [H₂O₂]²[H₂O₂]= -9,9±3,3.
 UVA₂₅₄ - Tempo=15,2±3,2.

A análise dos resultados de degradação de CODNP possibilita verificar que a eficiência máxima do processo UV/H₂O₂ foi de 43,67% em condição de tempo máximo (ensaio 10 – 51,2 min) e 10 mg.L⁻¹ de H₂O₂. Em termos de eficiência total do sequencial de tratamento foi atingida uma redução de carbono da ordem de 68,8%, sendo a concentração final de CODNP de 1,713 mg.L⁻¹. O gráfico de superfície de resposta (Figura 21) ilustra as melhores condições para degradação do CODNP contido na amostra de água pré-tratada.

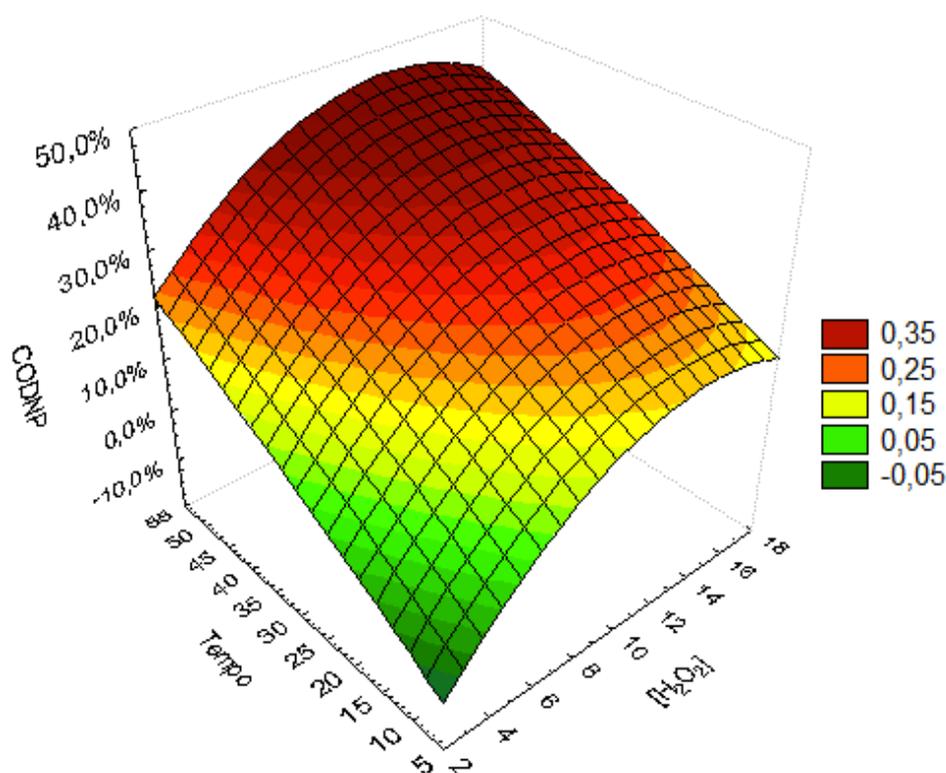


Figura 21. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta degradação de CODNP do processo UV/H₂O₂ em água pré-tratada.

Quando o processo UV/H₂O₂ é comparado em relação às diferentes características da amostra tratada, isto é, água bruta e água pré-tratada, nota-se que os valores finais de CODNP foram próximos, porém obtidos em condições experimentais diferentes. Nos ensaios já apresentados do processo UV/H₂O₂ realizados com amostra bruta, a concentração mínima verificada para CODNP foi de 1,805 mg.L⁻¹, no tempo de 45 min e concentração de H₂O₂ em 15 mg.L⁻¹ (ensaio 1 - Tabela 4). Com a amostra pré-tratada, resultados próximos foram obtidos nos ensaios 1 e 10 (Tabela 7), nos quais os valores de concentração de CODNP foram, respectivamente, da ordem de 1,829 e 1,713 mg.L⁻¹.

Assim, sugere-se que a execução das etapas de pré-tratamento não acarreta em melhora de eficiência de degradação de CODNP. De acordo com Sarathy e Mohseni (2007), a constante reacional do radical •OH com a MON é dependente do peso molecular aparente, aumentando rapidamente com o aumento do peso molecular.

A respeito do fator resposta redução de UVA₂₅₄, a variação de concentração do oxidante H₂O₂ não influenciou significativamente nos resultados obtidos. Tal fato

pode ter ocorrido em função do valor de UVA_{254} da água pré-tratada já ser relativamente baixo ($0,034 \text{ cm}^{-1}$). Portanto, os compostos que conferem aromaticidade em 254 nm à água bruta são removidos parcialmente durante os processos de coagulação/floculação/sedimentação. E o processo UV/ H_2O_2 consegue facilmente agir nos grupamentos cromóforos restantes, reduzindo em até 97,1% a absorvância em 254 nm.

Os melhores resultados de redução de UVA_{254} foram alcançados nas mesmas condições de maior degradação de CODNP (ensaios 1 e 10 - Tabela 7). Na Figura 22, o gráfico de superfície para o fator redução de UVA_{254} indica as regiões e condições ótimas de eficiência.

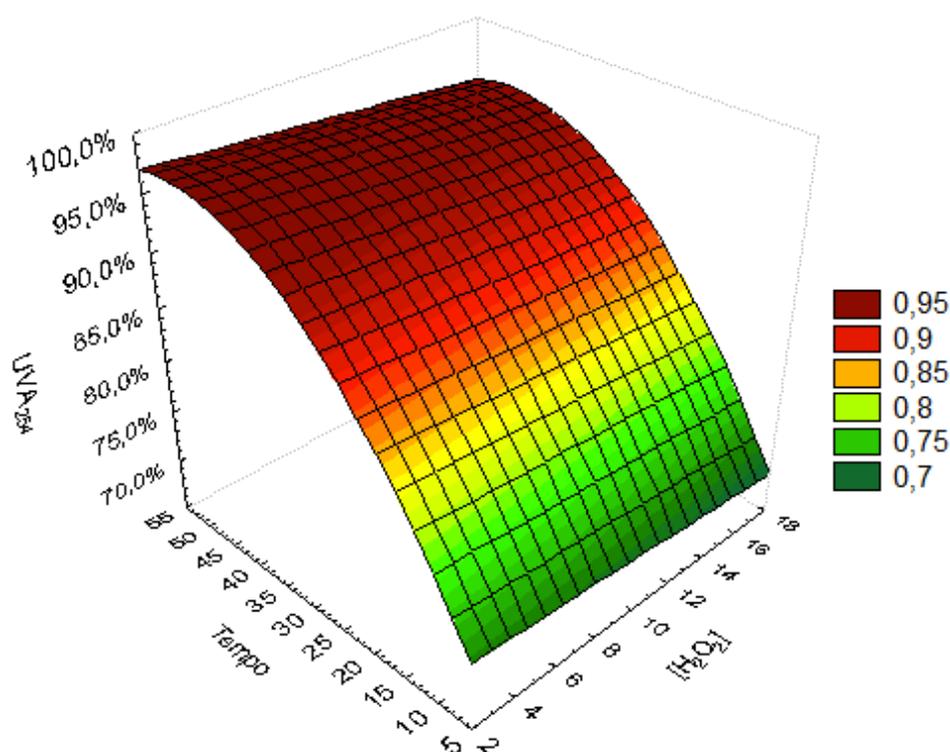


Figura 22. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de UVA_{254} do processo UV/ H_2O_2 em água pré-tratada.

De acordo com Matilainen *et al.* (2010), a redução nos valores de absorvância em 254 nm sugere que os cromóforos presentes nas macromoléculas de MON, as quais são compostas em grande parte por anéis aromáticos de massa molecular elevada, são rapidamente quebrados em subprodutos de baixa massa molecular. Estes subprodutos são menos susceptíveis a ataques pelos radicais $\bullet OH$ e, conseqüentemente, não são mineralizados completamente (SARATHY; MOHSENI, 2007; WESTERHOFF *et al.*, 1999).

Contudo, a presença de compostos orgânicos de peso molecular reduzido é defendida por Sarathy e Mohseni (2007) devido à natureza mais biodegradável dos mesmos e o impacto na estabilidade biológica da água. Com isso, o processo oxidativo UV/H₂O₂ da água pré-tratada pode ser mais aconselhável para a aplicação no tratamento de água potável se for ainda considerada a aplicação de tratamento biológico subsequente.

Entre os demais parâmetros monitorados, cabe discutir sobre a redução considerável nos valores de SUVA após a realização dos ensaios de oxidação avançada. Os valores situaram-se todos abaixo de 0,37 L.mg⁻¹.m⁻¹ sendo, o valor médio igual a 0,16 L.mg⁻¹.m⁻¹. Sabe-se que valores de SUVA inferiores a 3 já caracterizam a presença majoritária de compostos hidrofílicos (MATILAINEN *et al.*, 2011). Diversos autores discutem sobre a reatividade química desses compostos e a correlação com a formação de subprodutos de desinfecção (WEISHAAR *et al.*, 2003; DOTSON *et al.*, 2010; SARATHY; MOHSENI, 2010).

O consumo de H₂O₂ atingiu quase a totalidade nos ensaios que apresentaram as melhores eficiências de degradação de CODNP e redução de UVA₂₅₄. Validando a hipótese que justifica a importância da presença do oxidante para a formação de radicais •OH de alto poder oxidativo. O pH reacional manteve-se entre 6,5 e 6,8 em todos os ensaios.

4.4.2 Pré-tratamento em *Jar Test* seguido de processo oxidativo avançado UV/PAA

Embora a amostragem tenha sido semelhante à água utilizada nos ensaios UV/H₂O₂, apresentados no item 4.4.1, nova amostra de água pré-tratada foi gerada pelos mesmos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. A caracterização obtida foi muito próxima à anterior (Tabela 6) e está sumarizada na Tabela 8.

Tabela 8. Caracterização parcial da amostragem utilizada nos ensaios UV/PAA e após pré-tratamento em *Jar Test*.

	UNIDADE	Água Bruta	Água Pré-Tratada	% de redução
pH	-	6,85	7,1	-
Turbidez	NTU	15,2	0,16	98,9
Cor Verdadeira	mg PtCo.L ⁻¹	13	< 1	100
UVA₂₅₄	cm ⁻¹	0,089	0,032	64,0
CODNP	mg.L ⁻¹	5,494	2,708	50,7
SUVA	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹	1,6	1,18	30

Em função da dosagem de PAA na amostra de água pré-tratada, os parâmetros UVA₂₅₄, CODNP, SUVA e concentração de H₂O₂ foram mensurados previamente ao processo UV/PAA. Caso esta correção fosse desprezada, o cálculo dos fatores resposta não resultaria em dados reais. Os resultados respectivos para cada parâmetro estão expostos na Tabela 9.

Tabela 9. Correção dos parâmetros monitorados após a adição de diferentes concentrações de PAA na água pré-tratada.

	UNIDADE	[PAA]				
		2,93 mg.L ⁻¹	5 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹	15 mg.L ⁻¹	17,07 mg.L ⁻¹
UVA₂₅₄	cm ⁻¹	0,035	0,037	0,043	0,047	0,049
CODNP	mg.L ⁻¹	5,407	6,766	9,908	13,40	14,77
SUVA	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹	0,65	0,55	0,43	0,35	0,33
[H₂O₂]	mg.L ⁻¹	4,17	7,01	13,7	20,6	23,5

Devido à sutil redução observada nos valores de SUVA, provocada pelo acréscimo de carbono nas amostras pré-tratadas após a dosagem de PAA, este parâmetro não será contemplado na discussão. Tal redução justifica-se pelo fato do incremento no teor de CODNP ser superior ao aumento nos valores de UVA₂₅₄ nas soluções de PAA. Sabe-se também que o carbono presente na solução de ácido peracético é alifático, com características hidrofílicas e baixo peso molecular, não conferindo elevação superior a 0,014 cm⁻¹ na faixa de concentração aplicada.

Os resultados experimentais dos ensaios UV/PAA realizados com a matriz já pré-tratada estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/PAA modo batelada com amostra pré-tratada em *Jar Test*.

VARIÁVEIS		NÍVEIS				
		$-\sqrt{2}$	- 1	0	+ 1	$+\sqrt{2}$
Tempo de residência (min)		8,79	15	30	45	51,2
Concentração de PAA (mg.L ⁻¹)		2,93	5	10	15	17,07
ENSAIO	Tempo	[PAA]	Degradação CODNP (%)		Redução UVA ₂₅₄ (%)	
1	+ 1	+ 1	46,52		85,11	
2	$-\sqrt{2}$	0	27,37		67,44	
3	0	0	43,47		76,74	
4	0	$+\sqrt{2}$	48,32		75,51	
5	-1	-1	23,15		83,78	
6	0	0	38,61		83,72	
7	0	0	30,13		83,72	
8	+1	-1	44,72		91,89	
9	-1	+1	34,76		72,34	
10	$+\sqrt{2}$	0	54,54		88,37	
11	0	$-\sqrt{2}$	50,56		88,57	

Efeitos significativos: CODNP - Tempo=17,9±4,8. UVA₂₅₄ – Tempo=12,6±2,5; [PAA]=-9,2±2,5.

Entre as variáveis testadas, o tempo de residência apresentou significância positiva para ambos os fatores resposta avaliados. Já a variável concentração de PAA desempenhou efeito negativo em relação à redução de UVA₂₅₄. Os valores dos coeficientes R² foram distintos aos obtidos no processo UV/PAA em água bruta, sendo eles: 80,2% para o fator degradação de CODNP e 88,9% para o fator redução de UVA₂₅₄. Muito embora os efeitos de segunda ordem tenham sido pouco significativos, quando os mesmos ensaios foram simulados em modelo linear os efeitos foram ainda menos significativos.

No que diz respeito à porcentagem de degradação de CODNP (Tabela 10), observa-se que os valores máximos foram superiores (ensaios 10 e 11 – 54,4% e 50,7%) àqueles verificados nas mesmas condições do processo UV/PAA em água bruta (ensaios 10 e 11 – 29,4% e 23,7%) (Tabela 5). É importante mencionar que, mesmo após ensaios 10 e 11, no tratamento UV/PAA de água pré-tratada, a

concentração final de CODNP ainda é de 4,504 e 2,673 mg.L⁻¹, respectivamente. A superfície de resposta gerada está apresentada na Figura 23.

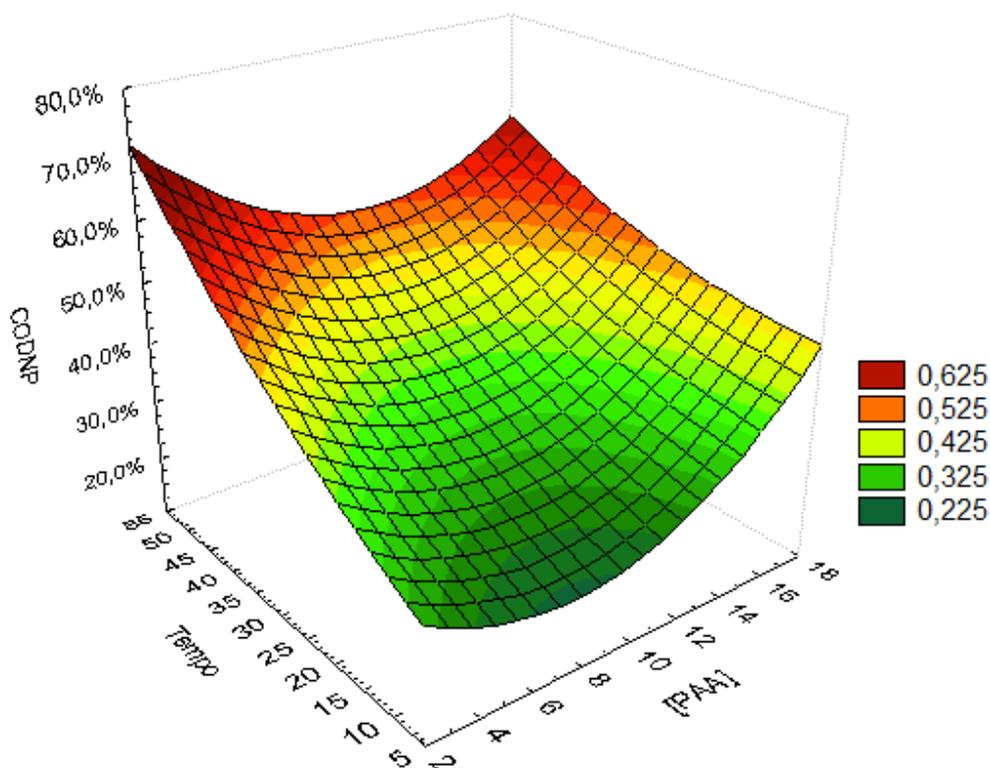


Figura 23. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de CODNP do processo UV/PAA em água pré-tratada.

O efeito negativo constatado para a variável concentração de PAA pode ser atribuído ao acréscimo de absorvância em 254 nm a medida que os níveis do planejamento são elevados (nível -1 para o nível +1), devido ao aumento concomitante da concentração de H₂O₂. Conseqüentemente, nos ensaios com maior concentração de PAA (ensaios 4 e 9) a eficiência de redução de UVA₂₅₄ foi de 75,5% e 72,3%. Sugere-se que a formação de radicais peridroxila seja desfavorável ao processo devido ao seu baixo potencial oxidativo e reduzido tempo de meia-vida, quando comparado ao radical •OH. Além disso, cabe ainda mencionar a possibilidade de ocorrência de reações entre os radicais intermediários no processo de fotólise do PAA, formando compostos sequestrantes de radical •OH.

Na Figura 24, estão ilustradas as regiões e as condições de maior eficiência na redução de UVA₂₅₄, através de um gráfico tipo superfície de resposta.

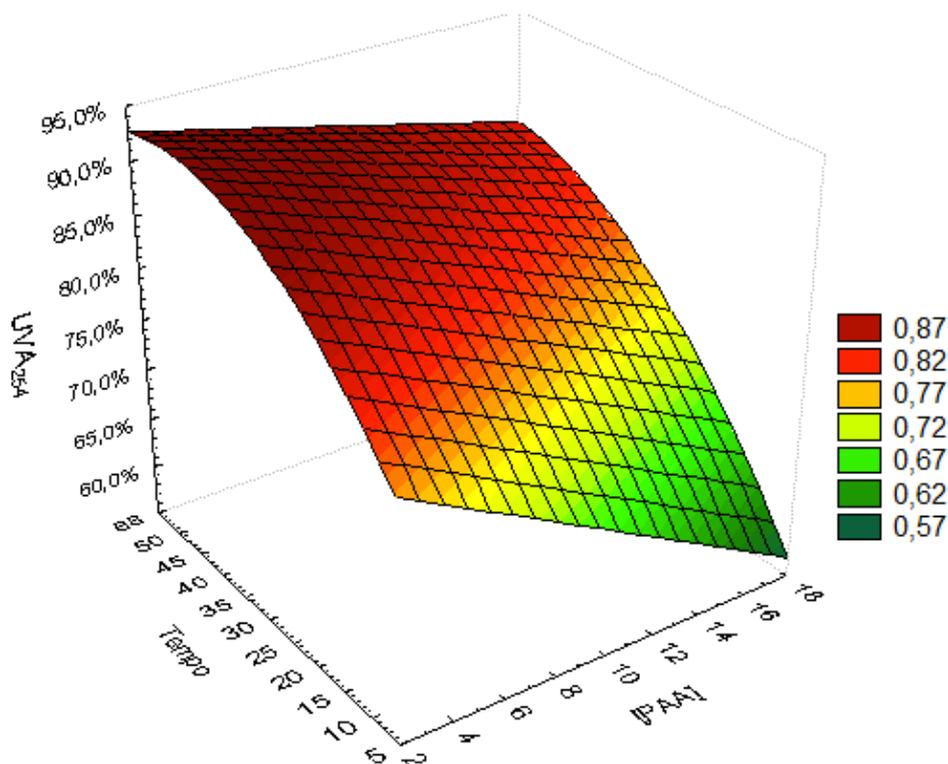


Figura 24. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima para o fator resposta redução de UVA_{254} do processo UV/PAA em água pré-tratada.

Através das análises de absorvância em 254 nm, pode-se propor que, muito embora os valores de CODNP após UV/PAA sejam superiores à concentração de CODNP presente na água pré-tratada, houve redução nos valores de aromaticidade em até 88,6%. A partir disso, torna-se possível sugerir a ocorrência de processo oxidativo com alteração estrutural na matéria orgânica presente na água em tratamento.

Devido à presença de H_2O_2 em teores acima da concentração de PAA aplicada (Tabela 9), acredita-se na contribuição direta do primeiro oxidante na formação de radicais $\bullet OH$. De acordo com Lubello *et al.* (2004), radicais hidroxila formados podem tanto causar a inativação de microrganismos quanto reagir com outros compostos para formação de novos radicais. Estudo realizado por Bianchini *et al.* (2002), conclui que a presença de radiação ultravioleta incrementa a formação de radicais através da fotólise de ambos os peroxidados, H_2O_2 e PAA.

Em relação aos demais parâmetros também monitorados, notou-se um decréscimo máximo de 2,1 no valor do pH, especificamente após o ensaio 9. Aparentemente não houve correlação entre a redução de pH e a eficiência de

degradação de matéria orgânica. O único ensaio no qual se validou a presença de residual de PAA foi no ensaio 2 (nível $-\sqrt{2}$ para a variável tempo).

4.5 ENSAIOS EM REATOR UV MODO CONTÍNUO COM AMOSTRA PRÉ-TRATADA COM ADIÇÃO DOS COMPOSTOS 2-MIB E GEOSMINA

Entre os tratamentos anteriormente realizados em reator UV modo batelada, optou-se pela próxima avaliação dos ensaios com a água pré-tratada em reator UV modo contínuo. A decisão baseou-se na intenção de aproximação com as aplicações das técnicas avançadas em estações mundiais de tratamento de água.

Com o mesmo intuito, a etapa de pré-oxidação com H_2O_2 foi inserida como etapa inicial do pré-tratamento da água bruta, já nas concentrações específicas aplicadas no planejamento experimental CCD. Os compostos 2-MIB e geosmina foram monitorados para se avaliar a eficiência do tratamento UV/ H_2O_2 na degradação de microcontaminantes.

4.5.1 Pré-tratamento em *Jar Test*

Todos os ensaios de pré-tratamento em *Jar Test* foram realizados com a mesma dosagem de PAC, 12 mg.L^{-1} , determinada como ótima em ensaios pré-teste. As condições operacionais também foram semelhantes, sendo a única variação entre os ensaios referente à concentração de H_2O_2 adicionada.

Na Tabela 11, estão dispostos os resultados analíticos obtidos a partir das amostras coletadas após o sequencial de tratamento e término da etapa de filtração. Com base nos dados apresentados, destaca-se a eficiência média aproximada de 67% na redução de absorbância em 254 nm, a remoção total de cor verdadeira em todos os ensaios e a redução média nos valores de SUVA em 61%.

Em relação ao parâmetro CODNP, é preciso considerar a adição dos padrões de 2-MIB e geosmina anteriormente à pré-oxidação. Sabe-se que os mesmos estão solubilizados em metanol (CH_3OH) na solução padrão mãe e, após sucessivas diluições, a concentração estimada de 8 mg.L^{-1} do solvente é inserida juntamente aos contaminantes à matriz em estudo. Portanto, acredita-se que valores finais de

CODNP inferiores a 4 mg.L^{-1} não foram alcançados devido ao acréscimo de solvente, e sua contribuição em termos de carbono.

Tabela 11. Resultados analíticos verificados após o sequencial de pré-tratamento da amostra bruta com diferentes concentrações de H_2O_2 .

	UNIDADE	Água Bruta	[H_2O_2] (mg.L^{-1})				
			2,93	5	10	15	17,07
pH	-	6,74	6,61	6,67	$6,77 \pm 0,16$	6,60	6,70
Turbidez	NTU	7,42	0,90	0,78	$0,79 \pm 0,10$	0,93	0,88
Cor Verdadeira	mg PtCo.L^{-1}	20	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cor Aparente	mg PtCo.L^{-1}	77	11	6	7 ± 2	11	7
UVA₂₅₄	cm^{-1}	0,113	0,033	0,035	$0,037 \pm 0,001$	0,041	0,041
CODNP	mg.L^{-1}	5,430	4,342	4,191	$4,638 \pm 0,499$	5,031	4,924
SUVA	$\text{L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$	2,08	0,76	0,83	$0,81 \pm 0,07$	0,82	0,83
Fluorescência em 330/425 nm	a.u.	742,43	520,34	542,26	$532,33 \pm 9,73$	522,78	535,00

Sugere-se a interferência do metanol na avaliação de remoção de CODNP, devido ao comparativo estabelecido com ensaios previamente realizados em *Jar Test* na ausência de contaminantes 2-MIB e geosmina. Eficiências entre 32 e 36% foram atingidas em ensaios de pré-oxidação com H_2O_2 , já discutidos no item 4.2.2 e apresentados na Figura 14.

Em relação ao parâmetro fluorescência e a redução de intensidade em 330/425 nm (pico C), não foi possível verificar variação entre as diferentes concentrações de H_2O_2 testadas (Tabela 11). O desvio padrão calculado com a triplicata do ensaio central, 10 mg.L^{-1} , indica que variações superiores ou inferiores a 9,73 a.u. não são significativas. Contudo, se for avaliada a eficiência do pré-tratamento, desconsiderando as diferentes dosagens de oxidante, obtém-se um valor médio calculado de redução de fluorescência próximo a 28,5%.

Na Figura 25, estão ordenados os gráficos tipo contorno plotados a partir das matrizes de excitação-emissão (MEE). O gráfico referente à água bruta (a) foi utilizado para fins comparativos entre a caracterização inicial e final das amostras tratadas com diferentes concentrações de H_2O_2 . Os picos de maior intensidade identificados na amostra bruta situaram-se em $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 400\text{-}500 \text{ nm}$ (pico A), e $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 420\text{-}430 \text{ nm}$ (pico C). De acordo com Coble (1996), as

espécies classificadas como húmicas emitem fluorescência em dois picos distintos, um estimulado pela excitação UV (pico A) e o outro pela excitação na região do visível (pico C).

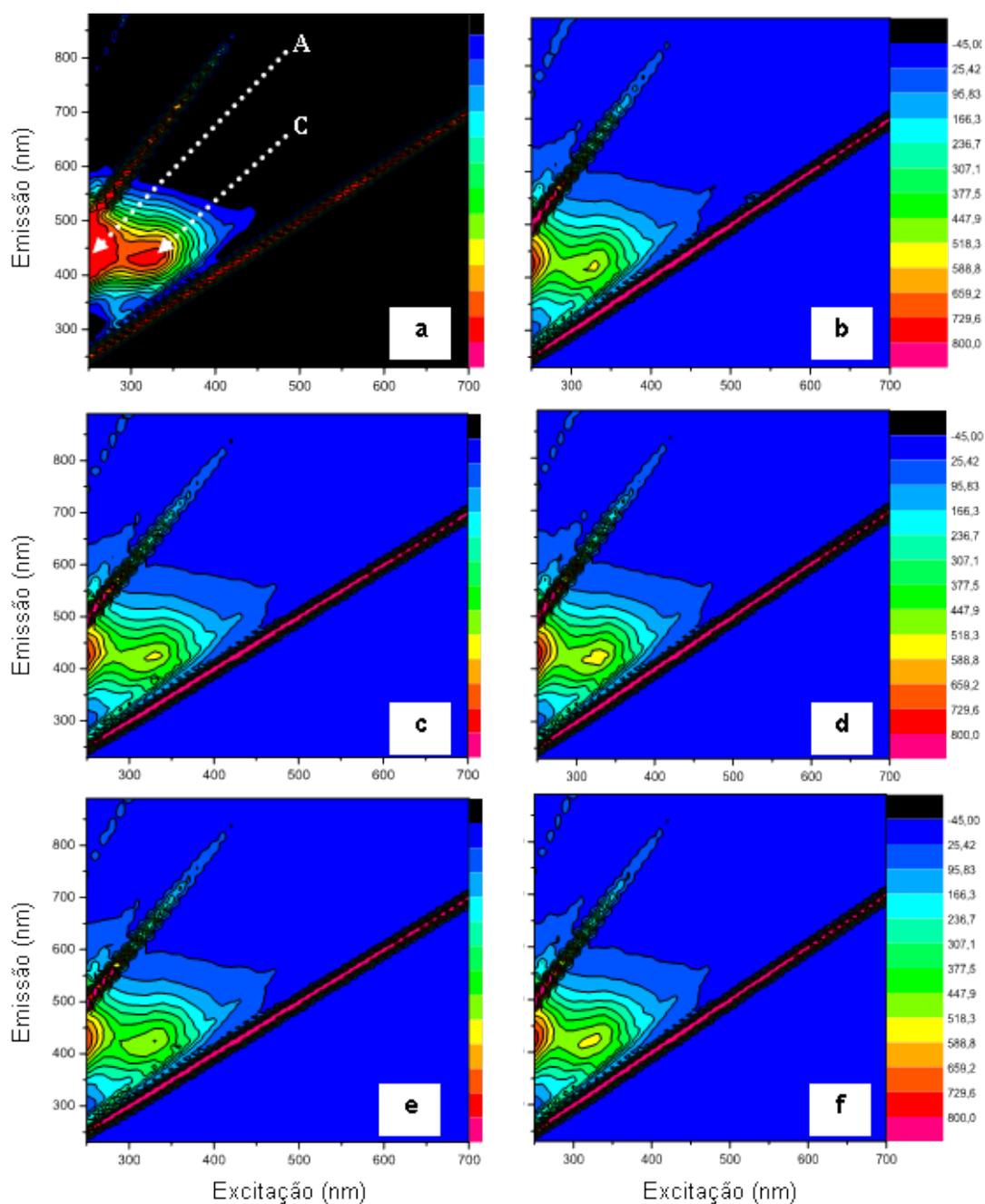


Figura 25. Gráficos de contorno gerados a partir de MEE para avaliação da etapa de pré-oxidação com 5 concentrações distintas de H₂O₂ e Jar Test: (a) água bruta; (b) 2,93 mg.L⁻¹; (c) 5 mg.L⁻¹; (d) 10 mg.L⁻¹; (e) 15 mg.L⁻¹; (f) 17,07 mg.L⁻¹.

Observa-se a redução de intensidade de emissão de fluorescência em diversas regiões do gráfico, entre a água bruta (a) e as demais amostras tratadas. Acredita-se que os picos A e C (substâncias húmicas e fúlvicas) são os mais atingidos pelos processos de coagulação e floculação em função da constituição das substâncias (ligações duplas de carbono) (GONE *et al.*, 2009). Os mesmos autores apresentam correlação entre a redução de intensidade dos picos A, C e T (triptofano) e a remoção de COD. No presente estudo, em função da interferência causada pelo solvente metanol no parâmetro CODNP, não foi possível avaliar os resultados com este enfoque comparativo.

4.5.2 Processo oxidativo avançado UV/H₂O₂

Após a realização do pré-tratamento já mencionado, as amostras geradas foram submetidas ao processo UV/H₂O₂ de acordo com os ensaios estipulados pelo planejamento experimental. Ressalta-se que, tanto os contaminantes 2-MIB/geosmina quanto o H₂O₂ não foram adicionados nesta etapa, uma vez que estavam presentes nas amostras pré-tratadas.

Na Tabela 12, foram ordenados os resultados de eficiência para cada fator resposta, em respectivos ensaios e condições experimentais. Os próximos itens serão discutidos com base nos resultados apresentados nesta tabela.

4.5.2.1 CODNP

Em relação ao fator resposta degradação de CODNP, os resultados de eficiência no ponto central - ensaios 3, 6 e 7 – não aparentam, em princípio, uma reprodutibilidade positiva. Entretanto, após avaliação estatística, ambas as variáveis testadas apresentaram efeitos significativos e favoráveis ao fator resposta. O coeficiente de correlação R² indica que o modelo selecionado explica em 85,4% as variações dos resultados obtidos para degradação de CODNP.

Valores de eficiência inferiores a 27,1% foram obtidos em todas as condições experimentais avaliadas. Se estes resultados forem comparados àqueles constatados nos ensaios UV/H₂O₂, também executados em água pré-tratada, verificar-se-á eficiências inferiores a 43,7% nos últimos. Embora os níveis da

variável tempo de residência tenham sido diferentes, há de se considerar a maior potência da lâmpada inserida no reator UV modo contínuo.

Tabela 12. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/H₂O₂ modo contínuo com amostra pré-tratada em *Jar Test*.

VARIÁVEIS		NÍVEIS				
		$-\sqrt{2}$	- 1	0	+ 1	$+\sqrt{2}$
Tempo de residência (min)		2,93	5	10	15	17,07
Concentração de H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)		2,93	5	10	15	17,07
ENSAIO	Tempo	[H ₂ O ₂]	Degradação CODNP (%)	Redução UVA ₂₅₄ (%)	Redução INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (%)	
1	+ 1	+ 1	26,2	68,3	81,0	
2	$-\sqrt{2}$	0	2,5	34,2	19,7	
3	0	0	5,7	54,1	58,8	
4	0	$+\sqrt{2}$	24,6	61,0	73,3	
5	-1	-1	5,6	34,3	20,3	
6	0	0	11,6	50,0	47,0	
7	0	0	15,7	56,8	60,9	
8	+1	-1	3,6	62,9	56,5	
9	-1	+1	5,1	43,9	52,9	
10	$+\sqrt{2}$	0	27,1	68,4	72,9	
11	0	$-\sqrt{2}$	-16,2	39,4	21,8	

Efeitos significativos: CODNP - [H₂O₂]=20±4,9; Tempo=13,5±4,9. UVA₂₅₄ - Tempo=25,3±2,5; [H₂O₂]=11,4±2,5. Fluorescência - Tempo=32,5±4,7; [H₂O₂]=34,9±4,7.

Através do monitoramento da concentração residual de H₂O₂, foi possível notar que a presença dos contaminantes 2-MIB e geosmina (e, por consequência, do metanol) proporcionou um efeito inibitório no consumo do oxidante. A dosagem de 10 mg.L⁻¹ de H₂O₂ apresentou em média 30% de consumo em 10 minutos de tempo de residência.

Acredita-se que este consumo esteja abaixo do valor real, em decorrência de estudos cinéticos previamente realizados neste mesmo reator UV modo contínuo, nos quais o consumo de oxidante em água desmineralizada foi superior a 60% em 10 minutos de tempo de residência. A redução no consumo de H₂O₂ indica uma

provável baixa formação de radicais $\bullet\text{OH}$, ou ainda um sequestro de radicais, o que reduziria consideravelmente a degradação tanto de CODNP, quanto de outros compostos de interesse.

A presença e a interferência do metanol, em estudos que também envolveram a degradação de 2-MIB e geosmina pelo processo UV/H₂O₂, foi reportada por Kutschera *et al.* (2009) e Jo *et al.* (2011). Assim como os ânions carbonato, bicarbonato e o carbono orgânico dissolvido presentes em águas naturais, o metanol também atua como agente sequestrante de radicais $\bullet\text{OH}$. Quanto mais elevada a concentração desses agentes, menor é a concentração de radicais hidroxila disponíveis para as reações oxidativas de interesse.

Conforme discutido por Goldstein *et al.* (2007), a ação sequestrante do metanol em processo UV/H₂O₂ é favorecida quando o mesmo se encontra em concentrações superiores à concentração de H₂O₂. Esta afirmação pode justificar os resultados mais elevados de eficiência de degradação de CODNP quando os níveis +1 e $+\sqrt{2}$ para a variável concentração de H₂O₂ foram estudados.

4.5.2.2 Redução de Aromaticidade

Assim como a degradação de CODNP, os parâmetros indicadores de aromaticidade também sofreram efeitos de primeira ordem, significativos e positivos às variáveis testadas. O fator resposta redução de UVA₂₅₄ apresentou resultados de eficiência superiores aos encontrados para o fator CODNP (Tabela 12), bem como já observado nos ensaios realizados em reator UV modo batelada. Em termos qualitativos, os ensaios 1, 4 e 10 alcançaram as melhores eficiências tanto para degradação de CODNP quanto para redução de UVA₂₅₄.

O coeficiente R² obtido para o fator resposta redução de UVA₂₅₄ foi de 96,2%, indicando que o planejamento e as condições selecionadas estão correlacionados aos resultados. Apesar do valor desejável do coeficiente R², verifica-se que valores não superiores a 68,4% foram atingidos. Sendo que, nos ensaios em reator batelada, resultados de até 97,1% foram obtidos. Acredita-se que a presença e a interferência do metanol no processo oxidativo também tenha sido desfavorável para a degradação plena dos compostos que absorvem a radiação ultravioleta em 254 nm.

Em função da dosagem dos contaminantes 2-MIB e geosmina não ter sido efetuada similarmente nos ensaios UV/H₂O₂ em modo batelada, a comparação e a discussão entre eficiências dos reatores UV operados em modos distintos torna-se limitada. Esperava-se que o aumento da irradiância, no reator UV modo contínuo, possibilitasse a redução nos valores de tempo de residência sem implicar na perda de eficiência do processo.

Na Figura 26, o gráfico tipo superfície de resposta permite visualizar as condições ótimas do processo UV/H₂O₂ para máxima redução de UVA₂₅₄.

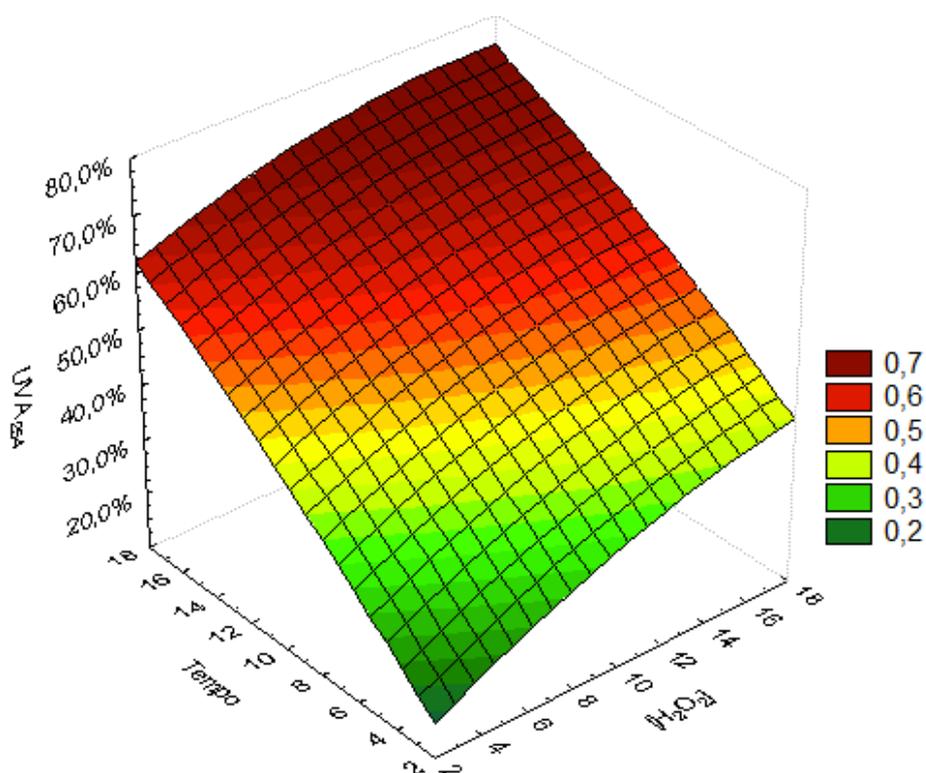


Figura 26. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/H₂O₂ modo contínuo para o fator resposta redução de UVA₂₅₄.

A respeito do parâmetro fluorescência, verifica-se que ele também fornece respostas positivas e coerentes à eficiência do tratamento UV/H₂O₂. Diferentemente do pré-tratamento da água bruta em *Jar Test*, no qual as variações de concentração de H₂O₂ não inferiram em alterações na intensidade de fluorescência. O valor do coeficiente R² igual a 95,4% corrobora a afirmação a respeito do fator resposta envolvido.

Em ordem de grandeza, o processo oxidativo UV/H₂O₂ apresentou eficiências superiores às obtidas pelo pré-tratamento. Após o sequencial das etapas de pré-oxidação/coagulação/floculação/sedimentação/filtração, a redução do pico em 330/425 nm foi de 28,5%, conforme já apresentado.

Após o processo UV/H₂O₂ a redução máxima de intensidade de fluorescência verificada foi 81%, nas condições de 15 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 15 minutos como tempo de residência. Observa-se que, na presença dos contaminantes 2-MIB/geosmina e metanol, as condições do ensaio 1 (nível +1 para tempo de residência e concentração de H₂O₂) foram ótimas de acordo com os três parâmetros de aromaticidade monitorados.

Na Figura 27, está apresentada a superfície de resposta gerada a partir do fator resposta redução de intensidade de fluorescência. A condição ótima está nitidamente indicada pela coloração vermelho escuro, em tempos de residência e concentração de H₂O₂ elevados.

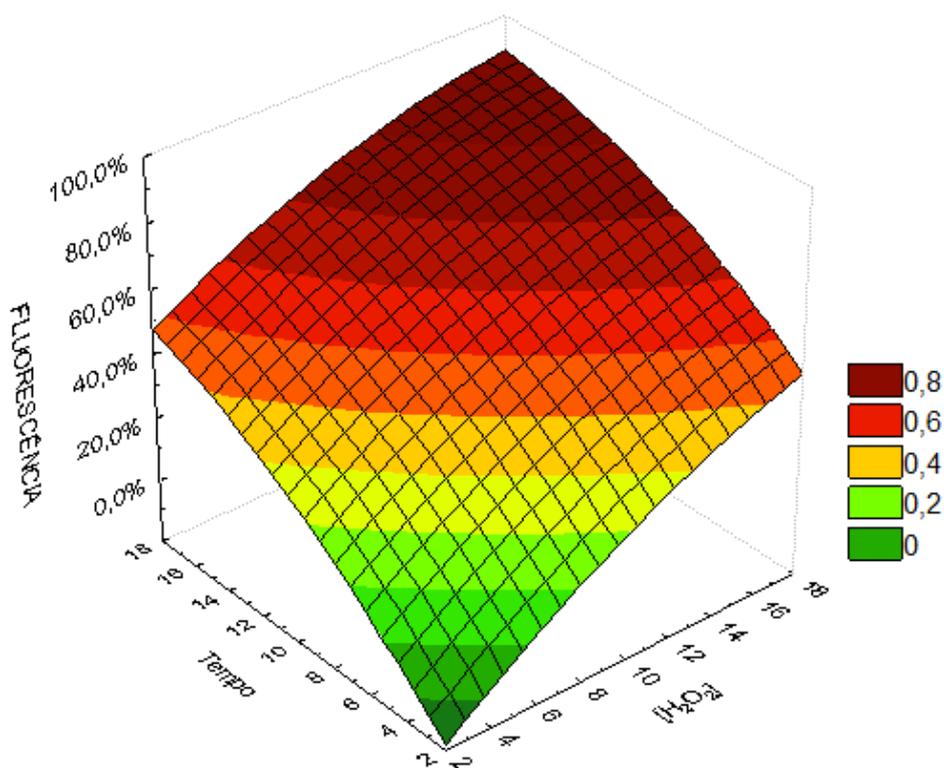


Figura 27. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/H₂O₂ modo contínuo para o fator resposta redução de intensidade de fluorescência.

Os gráficos de contorno, plotados a partir das MEE das amostras tratadas, foram também visualmente avaliados com o objetivo de verificar a redução de intensidade de fluorescência em regiões alternativas ao pico C. Os gráficos foram agrupados em 3 ensaios de maior eficiência de redução do pico C, os quais, por consequência, apresentaram redução ampla na emissão de fluorescência (Figura 28).

Observa-se que após a realização do processo UV/H₂O₂ nas condições do ensaio 1, os picos A e C não encontram-se mais presentes. Após os ensaios 4 e 10, a intensidade máxima de emissão de fluorescência não ultrapassou o valor de 152 a.u. em toda região estudada.

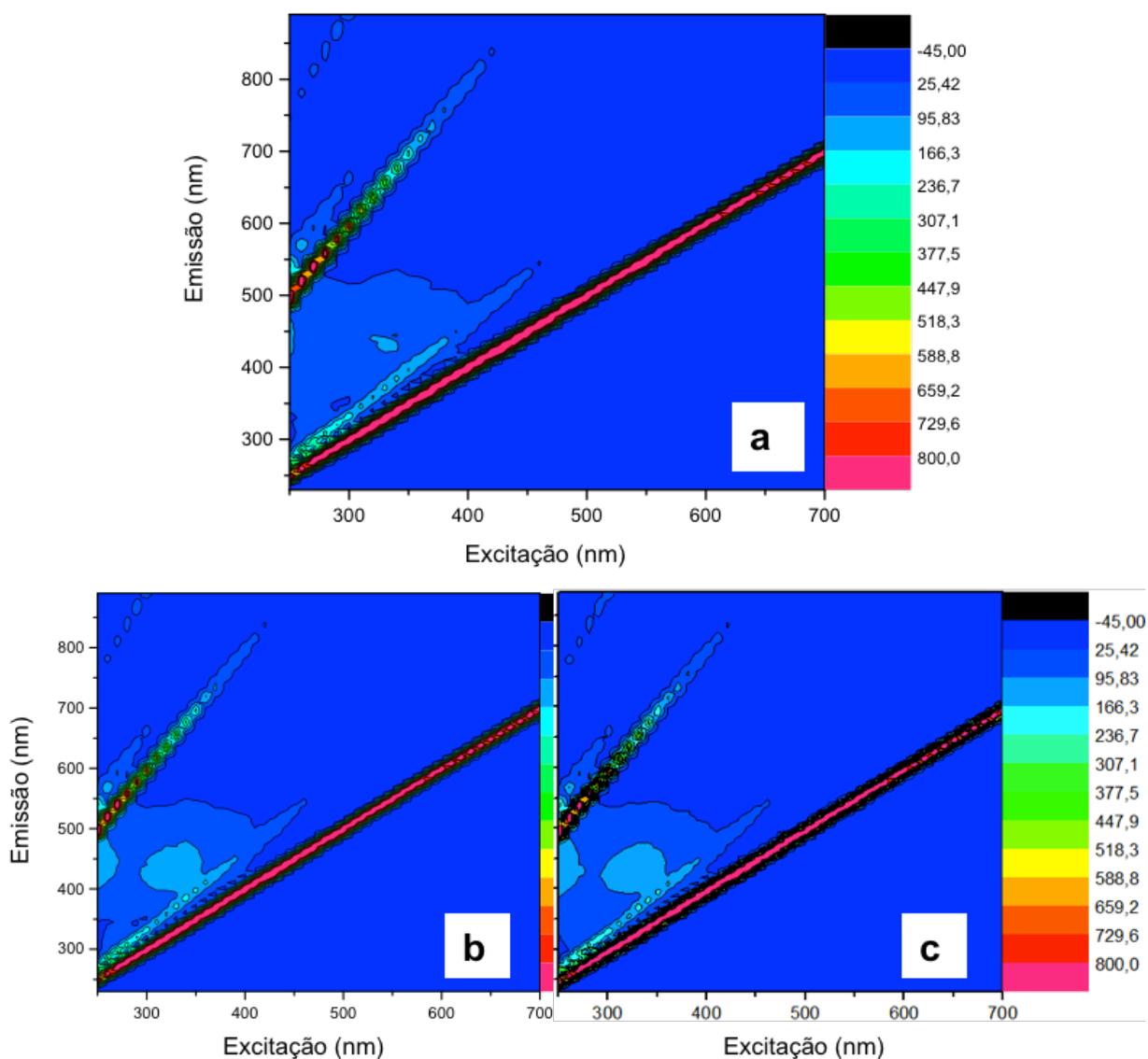


Figura 28. Gráficos de contorno gerados a partir de MEE referentes aos ensaios UV/H₂O₂ de maior redução de intensidade de fluorescência: (a) ensaio 1 – 81,0%; (b) ensaio 4 – 73,3%; (c) ensaio 10 – 72,9%.

Na Figura 29, foram agrupados os gráficos de contorno referentes aos ensaios 2, 5 e 11, os quais apresentaram os 3 menores valores de eficiência de redução de fluorescência do pico C, respectivamente 19,7, 20,3 e 21,9%. Nestes ensaios verifica-se a emissão de fluorescência mais intensa, situando-se entre as intensidades de 95 e 450 a.u.

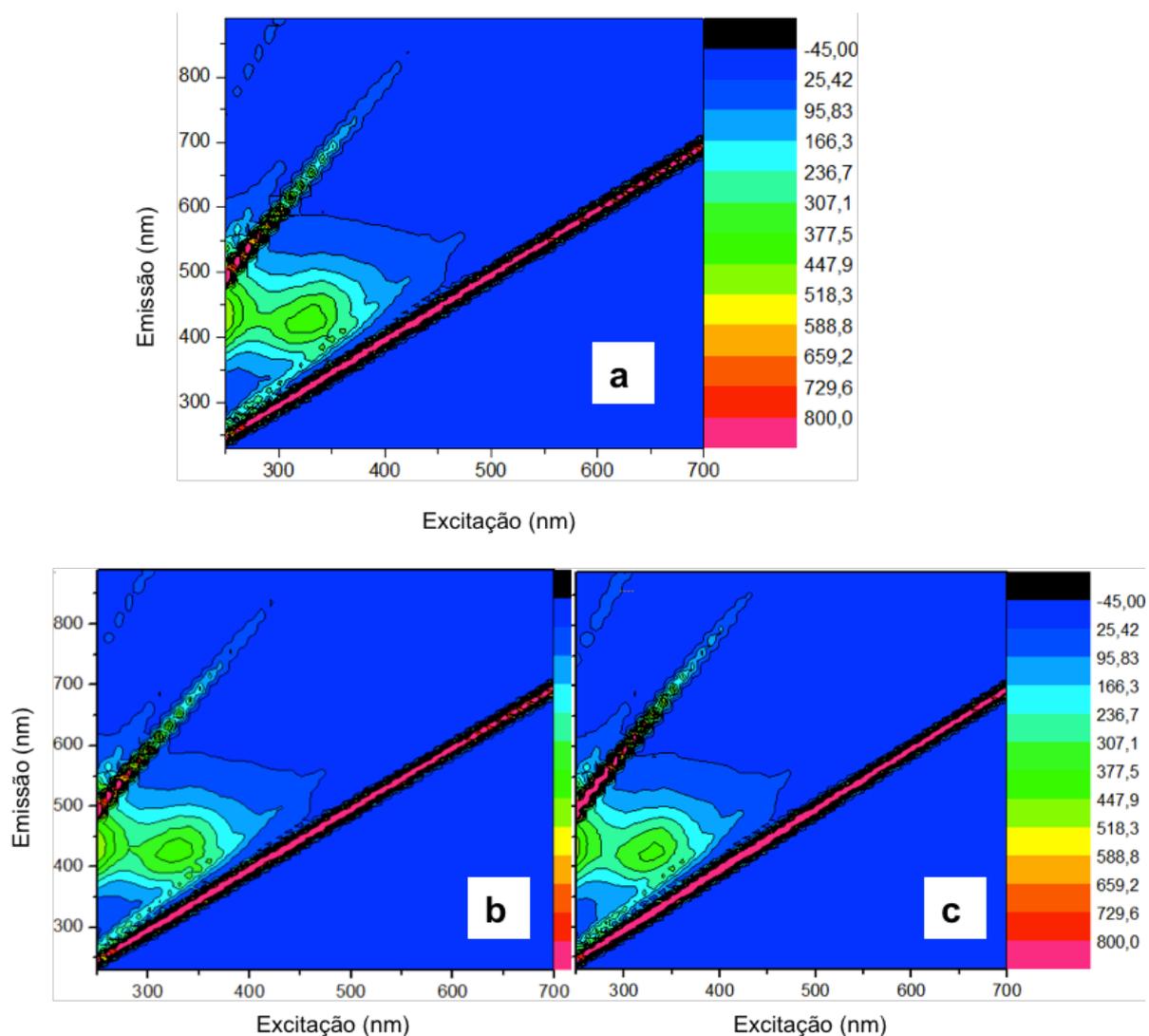


Figura 29. Gráficos de contorno gerados a partir de MEE referentes aos ensaios UV/H₂O₂ de menor redução de intensidade de fluorescência: (a) ensaio 2 – 19,7%; (b) ensaio 5 – 20,3%; (c) ensaio 11 – 21,9%.

A permanência, ou a não remoção/degradação, de compostos orgânicos após as diversas etapas de tratamento realizadas, torna-se preocupante se considerada a necessidade de manutenção da etapa final de desinfecção com adição de cloro.

4.5.2.3 Formação de Trihalometanos após POA e cloração final

Após a etapa final de cloração, a formação de trihalometanos foi avaliada e correlacionada à redução de emissão de fluorescência no pico C. Na Figura 30, o gráfico apresentado permite visualizar as reduções máximas de fluorescência de 43,9%, 28,3% e 49,0%, respectivamente nas amostras geradas pelos ensaios 5, 8 e 11 (Tabela 12).

Referente a estes mesmos ensaios a formação de trihalometanos totais (TTHM) também foi máxima, atingindo as concentrações respectivas de 54, 55,4 e 60,8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Nestes três ensaios pode-se afirmar que a formação de THM foi total após 24 horas, uma vez que foram mensurados valores residuais de cloro livre nas amostras tratadas. Cabe ainda ressaltar que os ensaios 5 e 11 estiveram entre os ensaios que apresentaram as menores eficiências de redução de aromaticidade após o POA UV/H₂O₂.

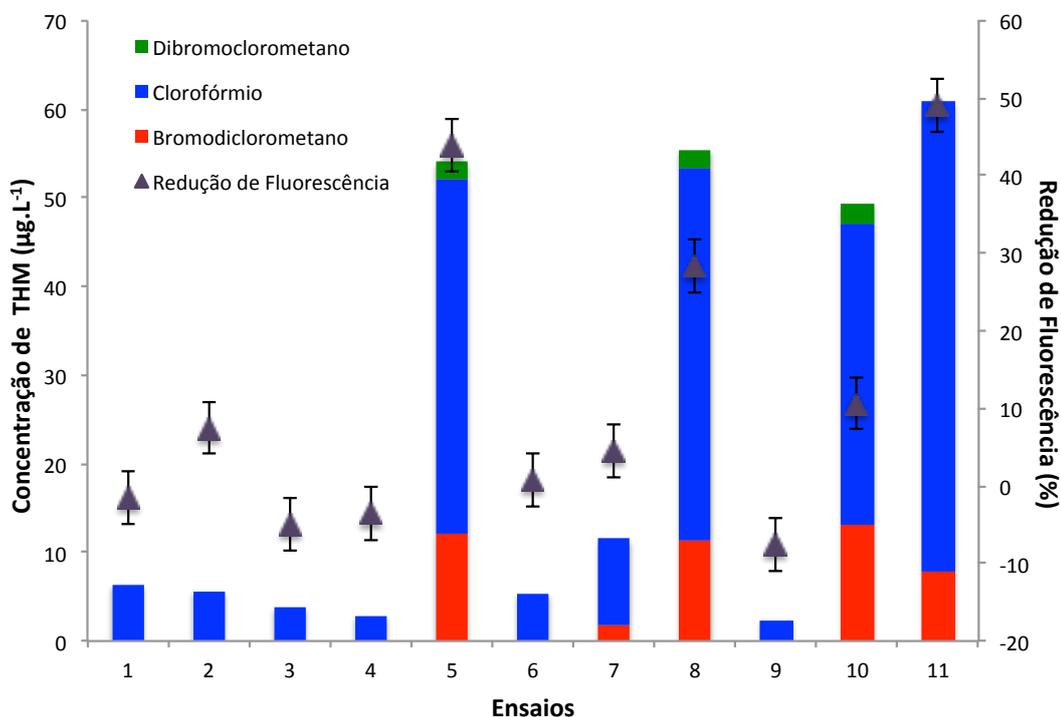


Figura 30. Gráfico comparativo entre concentração de THM formados após a etapa final de cloração e a redução de intensidade de fluorescência do pico C (sequência com POA UV/H₂O₂ na presença de 2-MIB/geosmina).

Entre os demais ensaios (1, 2, 3, 6, 7 e 9), nos quais a concentração formada de TTHM foi próxima ou inferior à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, não se pode discutir a respeito em função da ausência de cloro residual após às 24 horas. A demanda de cloro superior a 15mg.L^{-1} não se refere à demanda real da amostra, uma vez que parte do cloro foi consumido no abatimento do elevado residual de H_2O_2 presente nas amostras após POA. Elevado este devido à interferência do metanol no POA, conforme já discutido no item 4.5.2.1.

Em relação à formação de diferentes grupos de trihalometanos, pode-se afirmar sobre a importância da característica da água em estudo entre outros fatores. Conforme também reportado por Pifer e Fairey (2012), Paschoalato *et al.* (2008) e Marina *et al.* (2010), o clorofórmio foi o subproduto mais formado e presente em todas as amostras cloradas. A identificação e quantificação do bromofórmio e dibromoclorometano é normalmente consequência da disponibilidade de íons brometo na água bruta (WESTERHOFF *et al.*, 2004; SADIQ; RODRIGUEZ, 2004).

4.5.2.4 Degradação de 2-MIB e geosmina

A degradação dos contaminantes-padrão foi mensurada tanto após as etapas de pré-tratamento (pré-oxidação/coagulação/floculação/decantação/filtração) quanto após o POA UV/ H_2O_2 . As diferentes concentrações de pré-oxidante adicionadas não implicaram em variações nas eficiências de remoção/degradação obtidas. Portanto, pode-se mencionar uma eficiência média após as etapas de pré-tratamento próxima a 45% para o contaminante 2-MIB e de 47% para geosmina. Cabe ressaltar que a análise da água bruta, sem adição dos padrões, resultou em valores inferiores ao limite de quantificação (LQ) do método (100ng.L^{-1}) para ambos os contaminantes.

Após os POAs UV/ H_2O_2 , em 8 dos 11 ensaios realizados os teores verificados para ambos os contaminantes foram inferiores ao LQ do método. Os únicos ensaios nos quais foi possível quantificar os contaminantes em teores próximos e acima do LQ do método foram 2, 5 e 11 (Tabela 12). Sendo similarmente, também estes três, os ensaios mais deficitários em termos de redução de UVA_{254} e fluorescência. Pode-se afirmar que o processo UV/ H_2O_2 , mesmo com a interferência do solvente metanol, foi eficiente para a degradação de 2-MIB e geosmina. Inclusive nas

condições de tempo e concentração de H_2O_2 com eficiência intermediária para a redução de aromaticidade.

Em nenhum dos experimentos de fotólise, realizados nos 5 diferentes tempos de exposição ao UV, sem a adição de H_2O_2 , foi possível obter eficiência máxima de degradação dos contaminantes 2-MIB e geosmina. O melhor resultado foi constatado no ensaio envolvendo a exposição ao UV durante 17,07 min (fluência de $10.000 \text{ mJ.cm}^{-2}$), sendo a degradação de 2-MIB na ordem de 69% e de geosmina, 72%. A realização subsequente da etapa de cloração nas amostras tratadas por fotólise não ocasionou redução nos teores finais de nenhum dos contaminantes.

A reduzida eficiência do processo de fotólise frente aos contaminantes padrão também foi relatada por Rosenfeldt *et al.* (2005), Kutschera *et al.* (2009) e Jo *et al.* (2011). Referente a fluência de 1.000 mJ.cm^{-2} avaliada pelos primeiros autores, no presente trabalho porcentagens de degradação 3 vezes superiores (30-35%) foram obtidas.

4.6 ENSAIOS EM REATOR UV MODO CONTÍNUO COM AMOSTRA PRÉ-TRATADA SEM ADIÇÃO DOS COMPOSTOS 2-MIB E GEOSMINA

4.6.1 Adição do Oxidante H_2O_2

4.6.1.1 Pré-tratamento em Jar Test

Na Tabela 13, estão dispostos os parâmetros monitorados e os resultados obtidos após as etapas de pré-oxidação/coagulação/floculação/decantação/filtração da água bruta. A concentração ótima de PAC aplicada foi 14 mg.L^{-1} . A variação nas concentrações dosadas de H_2O_2 , de 2,93 à $17,07 \text{ mg.L}^{-1}$, não implicou em resultados favoráveis ou desfavoráveis em relação aos parâmetros monitorados.

Em função do baixo consumo de H_2O_2 após as etapas de pré-tratamento e da não alteração no parâmetro fluorescência, pode-se afirmar que o oxidante apresenta uma reatividade mínima com a matéria orgânica (JONES *et al.*, 2012).

A eficiência do pré-tratamento também pode ser notada através da redução nos valores de SUVA, indicando que a fração hidrofóbica da matéria orgânica presente foi parcialmente removida. Os processos de coagulação/floculação foram

positivos na remoção de CODNP, atingindo valores entre 39 e 51%. Tal eficiência está relacionada ao valor inicial de SUVA e à característica da MON presente na água bruta (MATILAINEN *et al.* 2010).

Tabela 13. Resultados analíticos verificados após o sequencial de pré-tratamento da amostra bruta com diferentes concentrações de H₂O₂, sem adição de 2-MIB e geosmina.

	UNIDADE	Água Bruta	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)				
			2,93	5	10	15	17,07
pH	-	6,5	6,61	6,78	6,74 ± 0,10	6,79	6,81
Turbidez	NTU	18,8	0,31	0,73	0,70 ± 0,27	0,5	0,28
Cor Verdadeira	mg PtCo.L ⁻¹	30	<1	<1	<1	<1	<1
Cor Aparente	mg PtCo.L ⁻¹	149	6	7	7 ± 2	6	4
UVA₂₅₄	cm ⁻¹	0,143	0,032	0,032	0,035 ± 0,001	0,037	0,039
CODNP	mg.L ⁻¹	3,949	1,919	2,036	2,053 ± 0,162	2,41	1,914
SUVA	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹	3,62	1,67	1,57	1,69 ± 0,12	1,54	2,04
Fluorescência em 330/425 nm	a.u.	998,76	578,55	593,97	569,71 ± 12,04	577,07	563,89

O valor reduzido de CODNP da água bruta e o valor elevado de UVA₂₅₄ são condizentes a época do ano que a matriz foi amostrada (outono chuvoso). O valor de SUVA próximo a 3,62 indica uma aromaticidade intermediária e a presença de compostos húmicos em mistura com compostos hidrofílicos. Essa alteração na característica da água bruta também pode ser observada através do aumento nas intensidades de fluorescência na matriz de excitação-emissão (MEE), em relação à amostragem realizada no verão.

Se os resultados de CODNP apresentados na Tabela 13, após o pré-tratamento, forem comparados aos valores presentes na Tabela 11, constatar-se-á o decréscimo no teor de carbono proporcionado pela ausência de metanol e 2-MIB/geosmina. Em relação à redução nos valores de UVA₂₅₄, avaliando estas mesmas 2 tabelas, nota-se que a eficiência de remoção foi superior na amostra com UVA₂₅₄ inicial elevado. Entretanto, os valores finais mantiveram-se na mesma ordem de grandeza, sugerindo a permanência de compostos intangíveis pelo pré-tratamento realizado.

4.6.1.2 Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂

Na Tabela 14, estão apresentados os resultados de eficiência obtidos nos 11 ensaios de POA UV/H₂O₂ propostos pelo planejamento CCD. Os resultados de degradação CODNP não forneceram correlação favorável e, por isso, não foram dispostos. Acredita-se que os valores reduzidos de CODNP após o pré-tratamento, próximos a 2 mg.L⁻¹, propiciaram uma diferença muito discreta entre o CODNP inicial e final do POA UV/H₂O₂. Ou seja, o baixo teor de CODNP na amostragem realizada, associado à eficiência da pré-tratamento em *Jar Test*, invalidou a aplicação do fator resposta degradação de CODNP.

Tabela 14. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/H₂O₂ modo contínuo com amostra pré-tratada em *Jar Test*, sem os padrões de 2-MIB e geosmina .

VARIÁVEIS		NÍVEIS				
		$-\sqrt{2}$	- 1	0	+ 1	$+\sqrt{2}$
Tempo de residência (min)		2,93	5	10	15	17,07
Concentração de H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)		2,93	5	10	15	17,07
ENSAIO	Tempo	[H ₂ O ₂]	Redução UVA ₂₅₄ (%)		Redução INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (%)	
1	+ 1	+ 1	91,9		95,1	
2	$-\sqrt{2}$	0	50,0		70,6	
3	0	0	64,7		87,1	
4	0	$+\sqrt{2}$	76,9		93,2	
5	-1	-1	53,1		73,1	
6	0	0	77,8		91,4	
7	0	0	73,5		91,2	
8	+1	-1	81,2		92,2	
9	-1	+1	64,9		86,1	
10	$+\sqrt{2}$	0	88,2		95,8	
11	0	$-\sqrt{2}$	65,6		73,5	

Efeitos significativos:UVA₂₅₄ - Tempo=27,3±3,3; [H₂O₂]=9,6±3,3. **Fluorescência** - Tempo=16,0±2,4; [H₂O₂]=11,0±2,4.

Para ambos os fatores resposta, redução de UVA₂₅₄ e redução de fluorescência, os efeitos de primeira ordem foram significativos para as variáveis tempo de residência e concentração de H₂O₂. Apresentando o tempo uma influência mais acentuada que a concentração de oxidante em relação aos dois fatores resposta.

Entre os ensaios com maiores porcentagens de eficiência situaram-se o 1, o 4 e o 10 para o fator resposta redução de fluorescência. A redução de UVA₂₅₄ no ensaio 4 não se situou entre os valores mais elevados devido à presença de H₂O₂ residual na concentração de 6,7 mg.L⁻¹. Uma vez que o próprio oxidante nessa concentração, por absorver a radiação UV em 254 nm, eleva a absorbância da amostra em 0,005 cm⁻¹.

Se os valores de eficiência obtidos nestes ensaios, apresentados na Tabela 14, forem comparados aos resultados dos ensaios UV/H₂O₂ realizados na presença dos contaminantes 2-MIB e geosmina (Tabela 12), será possível confirmar a hipótese de interferência do metanol no processo. Os ensaios de maior eficiência, 1, 4 e 10, na ausência dos contaminantes resultaram nos valores 91,9, 76,9 e 88,2% (redução de UVA₂₅₄). Enquanto que na presença dos contaminantes, respectivamente, 68,3, 61,0 e 68,4%. O mesmo efeito pode ser observado em relação ao fator resposta redução de fluorescência. Os ensaios de eficiências reduzidas (2, 5 e 11) também podem ser avaliados com mesmo enfoque.

A ocorrência desses resultados distintos entre a presença e a ausência do agente sequestrante (metanol), fornece mais um indício sobre o perfil reacional no processo UV/H₂O₂. Assim, sendo possível sugerir a predominância da degradação dos compostos orgânicos via radical livre e não unicamente por fotólise (KUTSCHERA *et al.*, 2009).

Conforme reportado por Rosenfeldt *et al.* (2005), cada agente sequestrante apresenta uma constante reacional específica com o radical hidroxila. A constante do bicarbonato é da ordem de 8,5.10⁶ L.mol⁻¹.s⁻¹, enquanto a do metanol é próxima à 8,9.10⁸ L.mol⁻¹.s⁻¹. Portanto, evidencia-se que a presença de compostos com constantes de reação superiores à constante e taxa de degradação dos compostos-alvo pode acarretar em processos com desempenho insatisfatório além de onerosos.

O planejamento CCD executado apresentou coeficientes de correlação R² favoráveis aos fatores resposta redução de UVA₂₅₄ e redução de fluorescência. Os

valores dos coeficientes foram, respectivamente, 94,0 e 93,4%. Os gráficos tipo superfície de resposta estão dispostos na Figura 31 e na Figura 32.

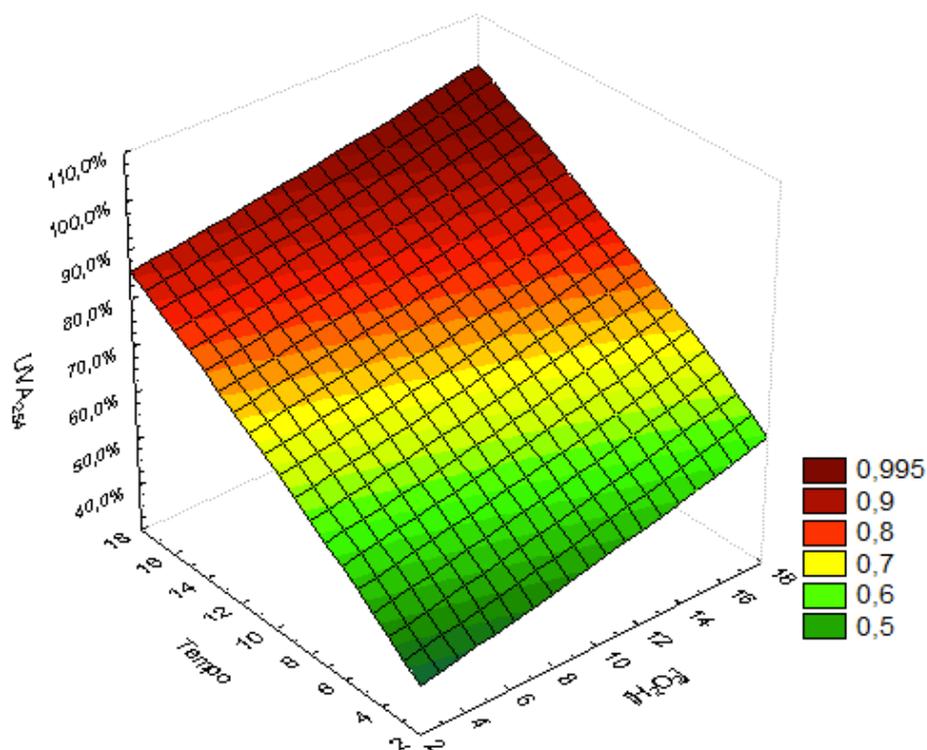


Figura 31. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/H₂O₂ modo contínuo para o fator resposta redução de UVA₂₅₄, na ausência dos contaminantes 2-MIB/geosmina.

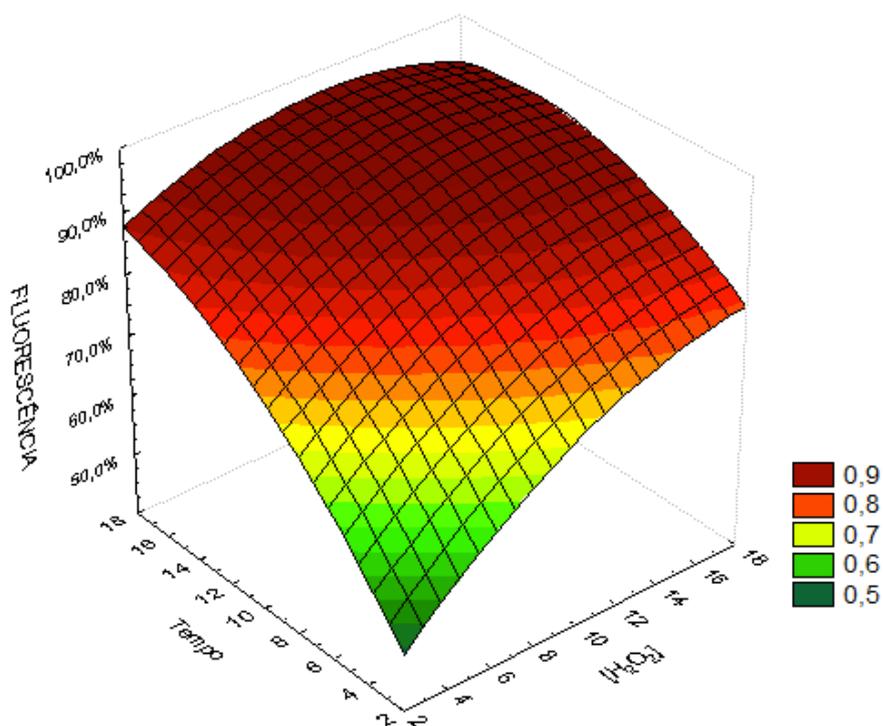


Figura 32. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/H₂O₂ modo contínuo para o fator resposta redução de intensidade de fluorescência, sem os contaminantes 2-MIB/geosmina.

Em ambos os gráficos, percebe-se, através da inclinação da superfície, a importância do aumento dos níveis das duas variáveis concomitantemente, visando eficiências elevadas. A tendência da superfície gerada pelo fator resposta redução de fluorescência (Figura 32) ilustra claramente a maior dependência das duas variáveis testadas.

Se os resultados de eficiência expressos no gráfico da Figura 31 forem comparados aos valores obtidos nos ensaios POA UV/H₂O₂ modo batelada (item 4.4.1), notar-se-á desempenho próximo em relação ao fator resposta redução de UVA₂₅₄. Portanto, sugere-se que o aumento da potência da lâmpada, de 28 para 60W, e a alteração para o modo contínuo, favoreceram a redução no tempo de residência visando a manutenção dos resultados de eficiência acima de 90%.

4.6.1.3 Formação de Trihalometanos após POA e cloração final

A concentração de trihalometanos formada após cloração final das amostras tratadas por POA UV/H₂O₂ está apresentada na Figura 33, juntamente a redução percentual de fluorescência na etapa de desinfecção.

Nota-se que os ensaios 2, 5 e 11 apresentaram as maiores concentrações de TTHM formados, sendo estas, respectivamente, da ordem de 61,0 , 82,2 e 69,6 µg.L⁻¹. A redução da intensidade de fluorescência foi correlata e, portanto, também máxima nestes mesmos ensaios (6,64, 14,6 e 14,0%). Conforme os resultados obtidos por Bieroza *et al.* (2009), a intensidade de fluorescência emitida no pico C pode ser utilizada para a predição da formação de THM, uma vez que a propriedade de fluorescência correlaciona-se ao total de precursores orgânicos.

Em relação aos ensaios com formação mínima de TTHM, 3 e 9, pode-se afirmar que a dosagem de cloro ativo foi insuficiente, uma vez que foi quantificada a presença de H₂O₂ residual após as 24 horas. Assim, indicou-se que todo cloro dosado foi consumido rapidamente para o abatimento do H₂O₂ residual. A matéria orgânica ainda presente na amostra também não sofreu oxidação, não havendo redução na intensidade de fluorescência nesses ensaios em questão.

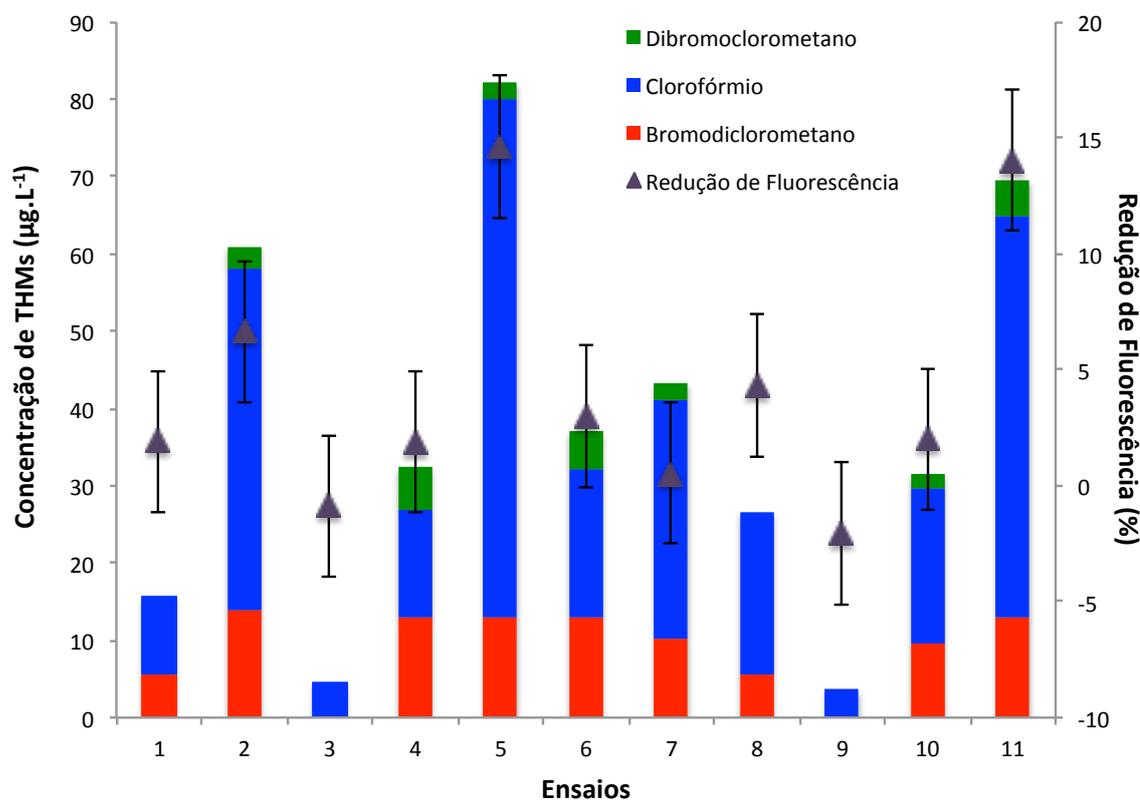


Figura 33. Gráfico comparativo entre concentração de THM formados após a etapa final de cloração e a redução de intensidade de fluorescência do pico C (sequencia com POA UV/H₂O₂ na ausência de 2-MIB/geosmina).

As amostras de água tratada, resultantes dos POAs mais eficientes (ensaios 1, 4, 8 e 10 - Tabela 14), apresentaram formação de TTHM de 15,7, 32,5, 26,6 e 31,6 µg.L⁻¹. Em função destes resultados, podem ser propostas as condições operacionais do ensaio 1 como ótimas, tanto em relação a menor formação de TTHM quanto em eficiência de degradação de matéria orgânica. Porém, o ensaio 8 também merece destaque, pois além das vantagens do ensaio 1 também houve o menor consumo de cloro (5,5 ppm) devido a menor concentração residual de H₂O₂ após o POA. Sob o ponto de vista econômico, o ensaio 8 é mais vantajoso em decorrência da menor dosagem inicial de H₂O₂, 5 mg.L⁻¹ e da menor dosagem de cloro final.

Cabe mencionar que em nenhum dos ensaios houve formação de TTHM em concentração acima do valor máximo permitido, 100 µg.L⁻¹, pela portaria 2.914 (BRASIL, 2011). Entretanto, sabe-se que em amostras de água superficiais com teores mais elevados de matéria orgânica, ou quando o pré-tratamento não se

mostra tão eficiente, possivelmente os teores finais de subprodutos se elevariam proporcionalmente.

Estudo realizado por Dotson *et al.* (2010) alerta sobre o aumento na demanda de cloro após o POA UV/H₂O₂ e aumento da formação de TTHM. Muito embora as concentrações de H₂O₂ tenham sido muito próximas às aplicadas neste trabalho, a dose de UV foi 10 vezes menor (1.000 mJ/cm²). Considerando este aspecto, acredita-se que doses elevadas de radiação UV, próximas e acima de 10.000 mJ/cm², possam favorecer a degradação mais acentuada da matéria orgânica presente, e até a mineralização de algumas cadeias carbônicas. Assim, possibilitando conjuntamente a redução nas taxas de formação de TTHM.

Para avaliação aprofundada sobre este quesito, sugere-se que outros parâmetros analíticos sejam utilizados como fator resposta em estudos futuros, por exemplo a cromatografia por exclusão de tamanho e RMN. Estas técnicas mencionadas permitem avaliar as alterações estruturais no conteúdo carbônico após as diferentes etapas do tratamento. A aplicação única do fator resposta emissão de fluorescência mostra-se insuficiente para avaliação completa da formação de TTHM após POA, uma vez que amostras praticamente isentas de emissão de fluorescência apresentaram formação de TTHM. Acredita-se que os teores formados, entre 15 e 30 µg.L⁻¹, foram provenientes da reação entre o cloro e cadeias carbônicas de baixa peso molecular, alifáticas, hidrofílicas e reativas.

A respeito dos valores de SUVA como indicativo de reatividade de cada amostra, nem todos os ensaios mantiveram correlação deste parâmetro com a formação de TTHM. Após os POAs, as amostras que apresentaram os maiores valores de SUVA foram as dos ensaios 2 e 5, respectivamente 1,07 e 0,97 L.mg⁻¹.m⁻¹. Situando-se estes entre os ensaios que apresentaram as maiores concentrações formadas de TTHM. Os ensaios com desempenho intermediário não apresentaram correlação positiva para este parâmetro. Segundo Weishaar *et al.* (2003), a utilização do indicador SUVA para expressão de reatividade do COD com desinfetantes é complicada devido a heterogeneidade da matéria orgânica. Tanto compostos orgânicos aromáticos, que absorvem em 254 nm, quanto compostos cíclicos e alifáticos (cetonas, proteínas, clorofila..) podem reagir com cloro para formação de THM.

4.6.2 Adição dos Oxidantes H₂O₂ e PAA

4.6.2.1 Pré-tratamento em Jar Test

Especificamente na amostragem da matriz utilizada nesta batelada de ensaios, constatou-se visualmente (Figura 34) e analiticamente a presença abundante de algas, o que caracterizou um momento de floração no manancial envolvido. Acredita-se que o evento encontrava-se em estágio inicial uma vez que os parâmetros pH, oxigênio dissolvido e cor mantiveram-se dentro do valor médio constatado nas últimas duas amostragens.



Figura 34. Fotografia ilustrativa da presença de algas, em momento de floração, na amostragem da água do rio Iraí.

Fonte: autoria própria (2012).

Na Tabela 15, estão dispostos os resultados obtidos após o pré-tratamento da água bruta com diferentes concentrações tanto de H₂O₂ quanto de PAA. A dosagem de PAC utilizada foi de 18 mg.L⁻¹, porém nota-se que ela foi insuficiente para a redução de turbidez e cor aparente aos limites que vinham sendo propostos e respeitados até então.

Tabela 15. Resultados analíticos verificados após o sequencial de pré-tratamento da amostra bruta com diferentes concentrações de H₂O₂ e PAA, sem adição de 2-MIB e geosmina.

	UNIDADE	Água Bruta	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)				
			2,93	5	10	15	17,07
			[PAA] (mg.L ⁻¹)				
			2,16	3,63	7,32	11,1	12,5
pH	-	6,70	6,27	6,4	5,97 ± 0,02	5,46	5,34
Turbidez	NTU	24,5	6,26	5,9	6,5 ± 0,55	7,79	17,9
Cor Verdadeira	mg PtCo.L ⁻¹	34	<1	<1	<1	<1	<1
Cor Aparente	mg PtCo.L ⁻¹	117	36	48	54 ± 6	49	90
UVA₂₅₄	cm ⁻¹	0,130	0,023	0,023	0,025 ± 0,002	0,027	0,028
CODNP	mg.L ⁻¹	3,820	3,256	4,986	7,169 ± 0,117	9,711	11,79
SUVA	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹	3,40	0,71	0,46	0,35 ± 0,02	0,28	0,24
Fluorescência em 330/425 nm	a.u.	1000,00	459,01	620,65	738,47 ± 8,37	730,49	736,36

Cabe discutir que, em pré-teste executado para a determinação da concentração ótima de PAC, a menor turbidez verificada foi de 2,25 NTU (na ausência de oxidantes). Valor este que difere dos resultados de turbidez apresentados na Tabela 15. A partir desta observação, pode-se supor que a alteração na característica da amostragem tornou os parâmetros operacionais parcialmente inadequados para o pré-tratamento desejado. E a etapa de pré-oxidação com H₂O₂ e PAA, aliada a esta circunstância, alterou o processo de coagulação/floculação/decantação tornando a condição ótima (18 mg.L⁻¹) inadequada para a redução de turbidez, cor aparente e fluorescência.

Em primeira instância, sugere-se a ação do ácido peracético, como agente oxidante forte, na lise celular das algas presentes, e consequente liberação de pigmentos (clorofila) e compostos orgânicos intracelulares. Devido a não alteração dos resultados de UVA₂₅₄, possivelmente são compostos que não absorvem radiação em 254 nm.

Segundo Chen *et al.* (2009), a pré-oxidação pode favorecer a coagulação das algas através da inativação e redução de estabilidade das células. Porém, os efeitos dos oxidantes utilizados na etapa são dependentes do tipo, da dosagem e das espécies de algas presentes.

A interferência do ácido peracético no pré-tratamento e a possível lise celular podem ser evidenciadas através dos gráficos de contorno, gerados a partir da análise de fluorescência. Os gráficos referentes às diferentes concentrações de oxidante dosadas estão dispostos na Figura 35.

Através dos gráficos de contorno, observa-se a redução na emissão de fluorescência entre a amostra bruta e as demais amostras tratadas. Ocorreu um aumento da intensidade de fluorescência com o aumento das dosagens de H_2O_2 e PAA. Nota-se que as amostras tratadas com 2,93 e 5 $mg.L^{-1}$ de H_2O_2 (gráficos B e C) apresentaram reduções de emissão de fluorescência superiores às demais (gráficos D, E e F). Pode-se afirmar que o pré-tratamento com a menor dosagem de oxidante (gráfico B), tanto de H_2O_2 quanto de PAA, apresentou a melhor redução de emissão de fluorescência nos picos A e C. Em relação ao pico C, a redução máxima foi de 54,1%.

Ainda com base na Figura 35, observa-se que a amostragem utilizada nesta batelada de ensaios apresentou uma intensidade de fluorescência superior a amostra bruta caracterizada na Figura 25. Com isso, permite-se afirmar que, na amostra utilizada na presente batelada (gráfico A), ocorreu a união dos picos A e C, podendo esta ter sido ocasionada pelo aumento na concentração de compostos fluoróforos (semelhantes aos compostos húmicos).

As eficiências reduzidas do pré-tratamento com concentrações de H_2O_2 superiores a 5 $mg.L^{-1}$, possibilitaram evidenciar dois indícios relacionados a distinção da amostragem em análise. Primeiramente, o posicionamento do pico C sofreu um deslocamento tanto no comprimento de onda de excitação (20 nm) quanto no comprimento de onda de emissão (de 15 a 25 nm). Nos dois deslocamentos (λ_{ex} e λ_{em}) o sentido foi para a região espectral do vermelho (comprimentos de onda superiores e de baixa frequência). Segundo COBLE (1996), a excitação e a emissão máxima para substâncias húmicas em águas naturais não são constantes, mas variam de acordo com a composição da amostra.

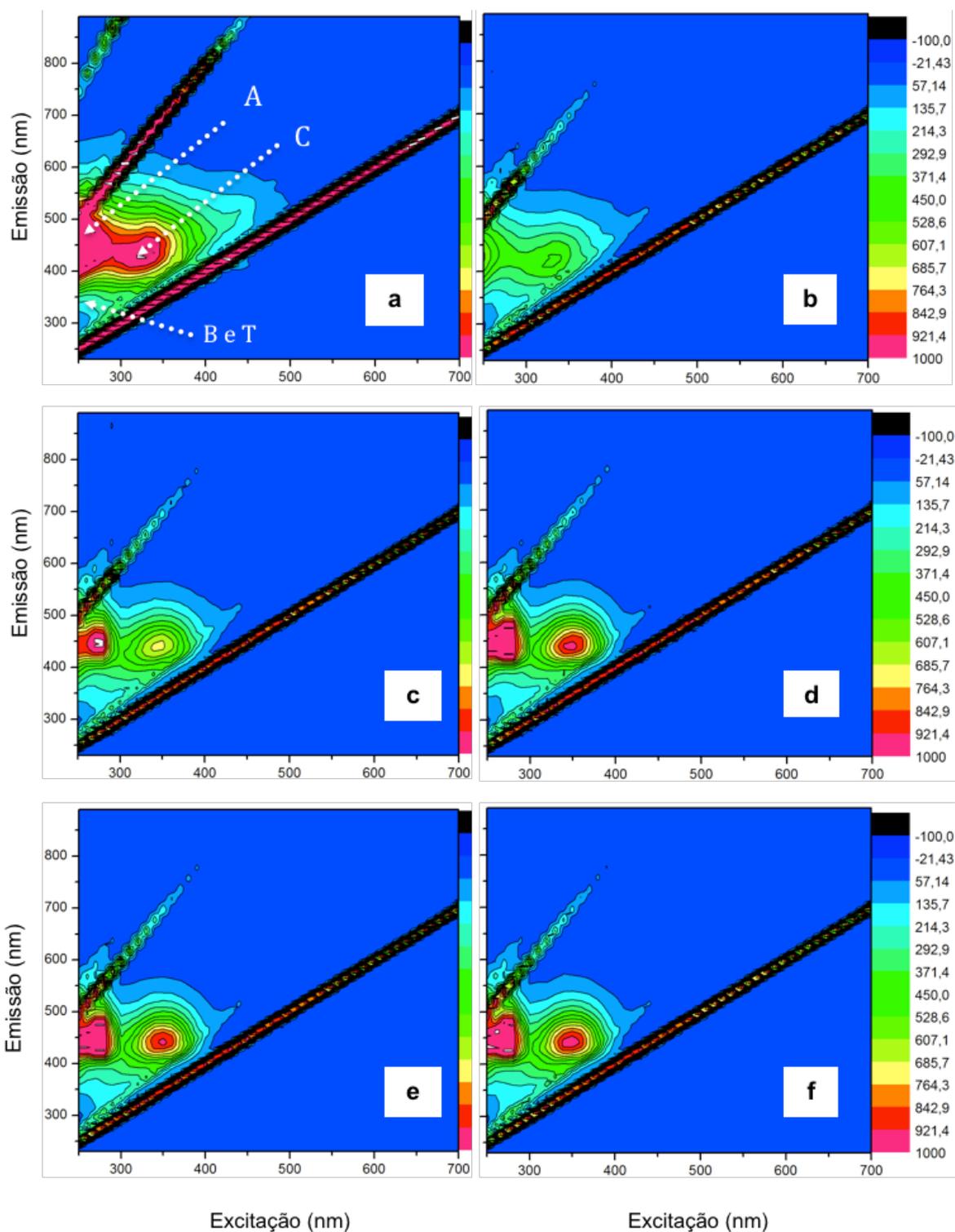


Figura 35. Gráficos de contorno gerados a partir de MEE para avaliação da etapa de pré-oxidação com 5 concentrações distintas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PAA}$ e *Jar Test*: (a) água bruta; (b) 2,93/2,16 mg.L^{-1} ; (c) 5/3,63 mg.L^{-1} ; (d) 10/7,3 mg.L^{-1} ; (e) 15/11,1 mg.L^{-1} ; (f) 17,07/12,5 mg.L^{-1} .

Em segundo momento, evidenciou-se as concentrações mais elevadas de oxidante (gráficos D, E e F) não atingiram as mesmas eficiências que as concentrações reduzidas (gráficos B e C) em termos de redução de intensidade de

fluorescência. Fato este que pode ser observado nos ensaios com H_2O_2 , apresentados na Tabela 11 e na Tabela 13. Além disso, nos ensaios preliminares de pré-oxidação com PAA e H_2O_2 , item 4.2.2, muito embora não se tenha avaliado o parâmetro fluorescência, não foi observada qualquer interferência explícita por ação principal do PAA. Assim, possibilita-se afirmar, de modo mais convicto, que a presença de algas na amostra a ser tratada gera a necessidade de uma reavaliação do pré-tratamento e da aplicação de oxidantes.

Em relação aos resultados diferenciados na análise de fluorescência, além do aspecto de distinção da amostragem e pior desempenho do pré-tratamento, ainda cabe citar três possíveis variáveis já discutidas pela literatura (SORRENTINO *et al.*, 2002; SENESI, 1990; MEI *et al.*, 2009). A concentração elevada de alumínio dissolvido, e não precipitado após o pré-tratamento, os valores de pH levemente ácidos entre 5,4 e 6,0, e a presença de ânions acetato, provenientes do ácido peracético e do ácido acético inerentes do pré-oxidante.

4.6.2.2 Processo Oxidativo Avançado UV/PAA

Sendo o processo oxidativo avançado sequencial ao pré-tratamento, cabe ressaltar que as amostras destinadas ao tratamento UV/PAA apresentavam turbidez variável entre 6,26 e 17,9 NTU, e cor aparente entre 36 e 90 mg PtCo.L⁻¹.

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados de eficiência do processo UV/PAA, em amostras pré-tratadas, em relação aos parâmetros redução de UVA₂₅₄ e redução na intensidade de fluorescência. Embora o pico C tenha sofrido o deslocamento no comprimento de onda de emissão e excitação conforme descrito anteriormente, para fins comparativos a região de 330/425 nm foi mantida para o cálculo dos valores de eficiência.

A variável tempo de residência mostrou-se mais uma vez significativa e favorável ao tratamento para ambos os fatores resposta. Já a variável concentração de H_2O_2 foi somente significativa e com efeito positivo em relação à redução de intensidade de fluorescência. O coeficiente de correlação resultante do planejamento experimental situou-se em 87,2% para o fator redução de UVA₂₅₄ e, no valor de 96,2% para o fator redução de fluorescência. Os dois valores superiores a 85% indicam uma adequabilidade positiva ao modelo e planejamento proposto.

Tabela 16. Condições experimentais e fatores resposta do processo UV/PAA modo contínuo com amostra pré-tratada em *Jar Test*, sem os padrões de 2-MIB e geosmina .

VARIÁVEIS		NÍVEIS				
		$-\sqrt{2}$	- 1	0	+ 1	$+\sqrt{2}$
Tempo de residência (min)		2,93	5	10	15	17,07
Concentração de H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)		2,93	5	10	15	17,07
Concentração de PAA (mg.L ⁻¹)		2,16	3,63	7,32	11,06	12,5
ENSAIO	Tempo	[H ₂ O ₂]	Redução UVA ₂₅₄ (%)		Redução INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (%)	
1	+ 1	+ 1	55,6		89,1	
2	$-\sqrt{2}$	0	-44,4		54,7	
3	0	0	51,8		84,9	
4	0	$+\sqrt{2}$	53,6		85,9	
5	-1	-1	43,5		64,3	
6	0	0	62,5		88,6	
7	0	0	58,3		86,3	
8	+1	-1	69,6		88,4	
9	-1	+1	18,5		74,2	
10	$+\sqrt{2}$	0	29,6		88,4	
11	0	$-\sqrt{2}$	60,9		72,4	

Efeitos significativos: UVA₂₅₄ - Tempo=42,0±11,5; TempoxTempo=-54,0±13,7.
 Fluorescência - Tempo=21,7±2,3; [H₂O₂]=7,4±2,3; TempoxTempo=-13,2±2,7.

Com relação aos valores dispostos na Tabela 16, observa-se um valor máximo de eficiência de 69,6% (ensaio 8) para a redução de UVA₂₅₄ e de 89,1% (ensaio 1) na redução de intensidade de fluorescência. Nota-se que os valores de eficiência deste último fator resposta estiveram muito próximos uns aos outros em ordem de grandeza, com exceção dos ensaios 2, 5, 9 e 11 que apresentaram eficiências reduzidas e variáveis entre 54,7 e 74,2%. Inclusive a própria condição selecionada como ponto central do planejamento atingiu valores entre 85 e 89%.

Contrariamente, o fator resposta redução de UVA₂₅₄ resultou em valores de eficiência bastante distintos entre as condições avaliadas. O resultado negativo verificado no ensaio 2 pode ser justificado pela condição central de concentração de

H₂O₂ e PAA exposta ao menor tempo de residência no reator UV. Supõe-se a ocorrência acelerada de lise celular das algas presentes na amostra pré-tratada, e a conseqüente liberação de compostos dissolvidos que absorvem radiação em 254 nm. A ausência de tempo suficiente para a degradação desses compostos durante o POA pode ter culminado em uma concentração final de compostos orgânicos superior à concentração inicial.

Considerando o ácido peracético como um agente oxidante forte, acredita-se que a sua presença neste tipo de amostragem, com concentração elevada de algas, não seja favorável ao tratamento oxidativo avançado. Muito embora as amostragens tenham apresentado características diferenciadas, observa-se que nos ensaios UV/PAA em batelada com amostra bruta (item 4.3.2 - Tabela 5) o valor máximo de redução de UVA₂₅₄ foi da ordem de 94,5% (ensaio 1). Indicando que a turbidez presente na amostra bruta, similar a turbidez desta amostra pré-tratada, não influenciou negativamente no processo. Torna-se possível discutir que a eficiência reduzida do tratamento UV/PAA, em relação à redução de UVA₂₅₄, seja uma associação dos fatores interferentes cor aparente, íons metálicos de alumínio e ferro, presença de algas, concentração de PAA, e pH levemente ácido intrínseco do oxidante dosado.

Se o tratamento UV/PAA em análise for comparado ao tratamento UV/H₂O₂ em modo contínuo (item 4.6.1.2 - Tabela 14), será constatado um valor máximo de eficiência de 91,9% para redução de UVA₂₅₄, com a mesma dosagem de H₂O₂ (ensaio 1). Assim também confirmando o desempenho reduzido do processo UV/PAA em discussão. Já o fator redução de fluorescência foi afetado moderadamente pelo processo UV/PAA. Isto pode ser afirmado com base nas eficiências percentuais aproximadas de 95%, apresentadas no item 4.6.1.2 (Tabela 14), e uma variação superior de 5% em relação ao processo UV/PAA. Se os valores brutos de intensidade de fluorescência forem comparados, será constatado um valor mínimos final de 72 a.u (ensaio 8) no processo UV/PAA, e de 23 a.u. (ensaio 10) no processo UV/H₂O₂.

Ainda que o pré-tratamento realizado previamente ao processo UV/PAA tenha sido desfavorável à redução de fluorescência, grande parcela dos ensaios oxidativos demonstraram eficiência na degradação de compostos tipo húmicos. Na Figura 36, estão expostos os gráficos de contorno referentes aos 4 ensaios de eficiências

inferiores em relação à redução de fluorescência. Cabe mencionar que, nos demais ensaios, toda região próxima ao pico C apresentou intensidade de fluorescência próxima, ou inferior, à 100 a.u.

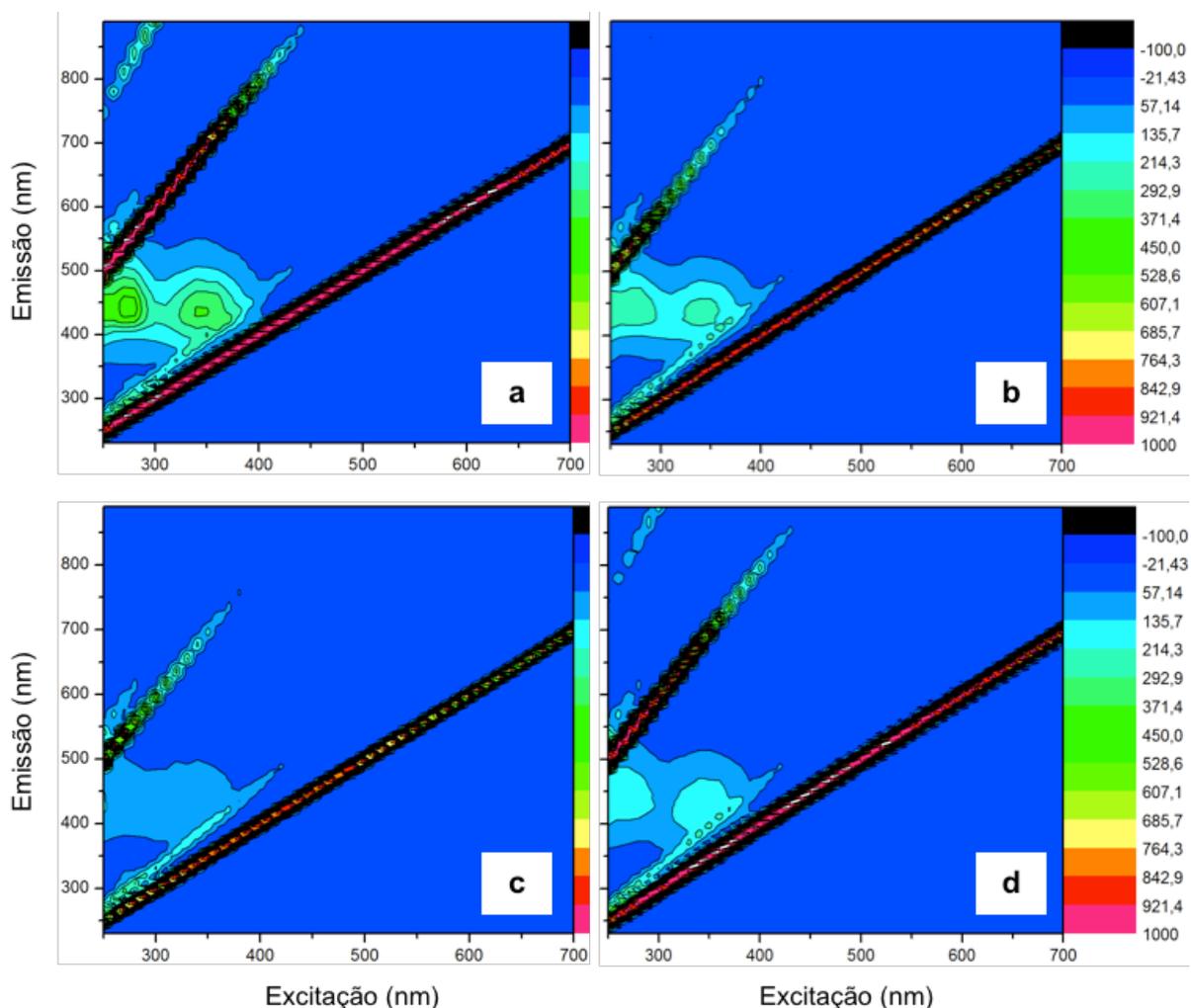


Figura 36. Gráficos de contorno gerados a partir dos ensaios menos eficientes do tratamento oxidativo UV/PAA: (a) ensaio 2 – 54,7%; (b) ensaio 5 – 64,3%; (c) ensaio 11 – 72,4%; (d) ensaio 9 – 74,2%.

Na Figura 37, através do gráfico tipo superfície de resposta para o fator redução de UVA_{254} , visualiza-se o efeito negativo das condições tempo de residência e concentração de H_2O_2 em níveis superiores. O ponto ótimo para o processo UV/PAA nas condições testadas pode ser visualizado no tempo aproximado de 12 minutos, e na dosagem de 2 mg.L^{-1} de H_2O_2 atrelada a proporção de ácido peracético da mistura equilibrada.

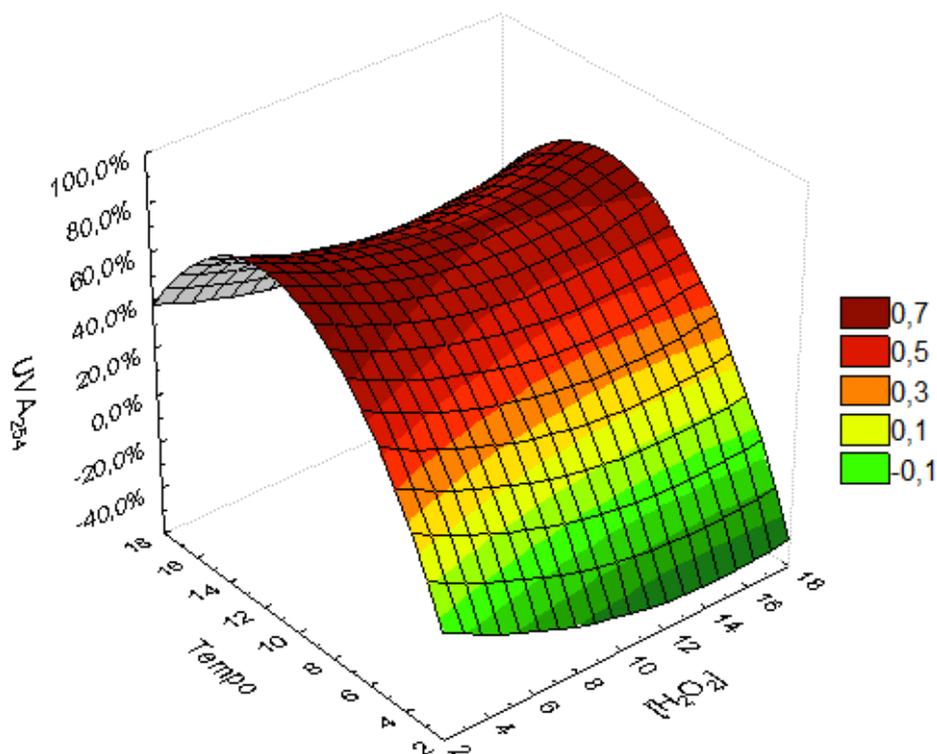


Figura 37. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/PAA modo contínuo para o fator resposta redução de UVA₂₅₄.

Na Figura 38, através do gráfico tipo superfície de resposta para o fator redução de intensidade de fluorescência, observa-se o efeito positivo de ambas as variáveis estudadas. O ponto ótimo para o processo UV/PAA pode ser visualizado em condições máximas de tempo (superiores a 12 minutos), e com dosagens centrais de H₂O₂ e PAA, respectivamente 10 e 7,32 mg.L⁻¹. Sendo que a elevação nas concentrações dos oxidantes não infere em melhores eficiências a partir de determinado estágio atingido.

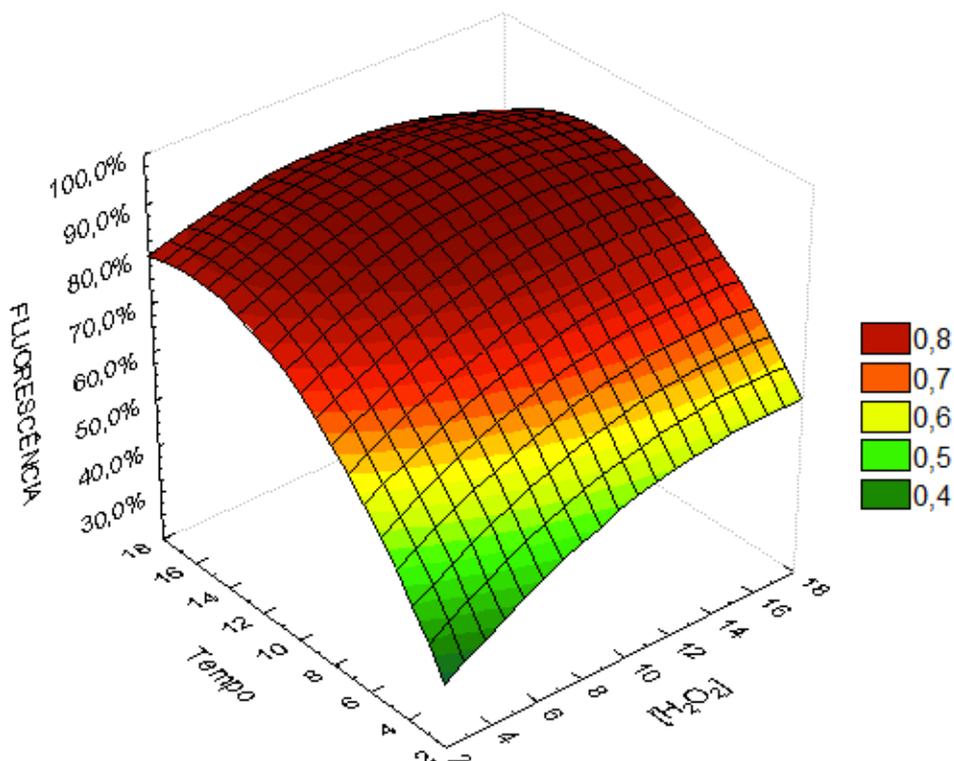


Figura 38. Gráfico tipo superfície de resposta para identificação da condição ótima do processo UV/PAA modo contínuo para o fator resposta redução de intensidade de fluorescência.

4.6.2.3 Formação de Trihalometanos após POA e cloração final

Os resultados relacionados a formação de trihalometanos, como representante dos subprodutos de desinfecção, após os tratamentos já discutidos e etapa final de cloração, estão apresentados na Figura 39. A contribuição da etapa final de desinfecção na redução da intensidade de fluorescência também está inserida na mesma figura a título comparativo.

Entre os três tipos de trihalometanos monitorados, o clorofórmio foi detectado em todas as amostras geradas e em maior concentração. A relação entre redução de intensidade de fluorescência no pico C e a formação de THM pode ser verificada em alguns ensaios, entre eles os 5, 10 e 11. Com base nas eficiências do processo UV/PAA na redução de fluorescência, os ensaios 5 e 11 foram apresentados no item anterior com sendo 2 dos 4 ensaios menos eficazes. Isto permite concluir que a eficiência nas etapas anteriores de tratamento é favorável à otimização da etapa de cloração final (CHEN *et al.*, 2008).

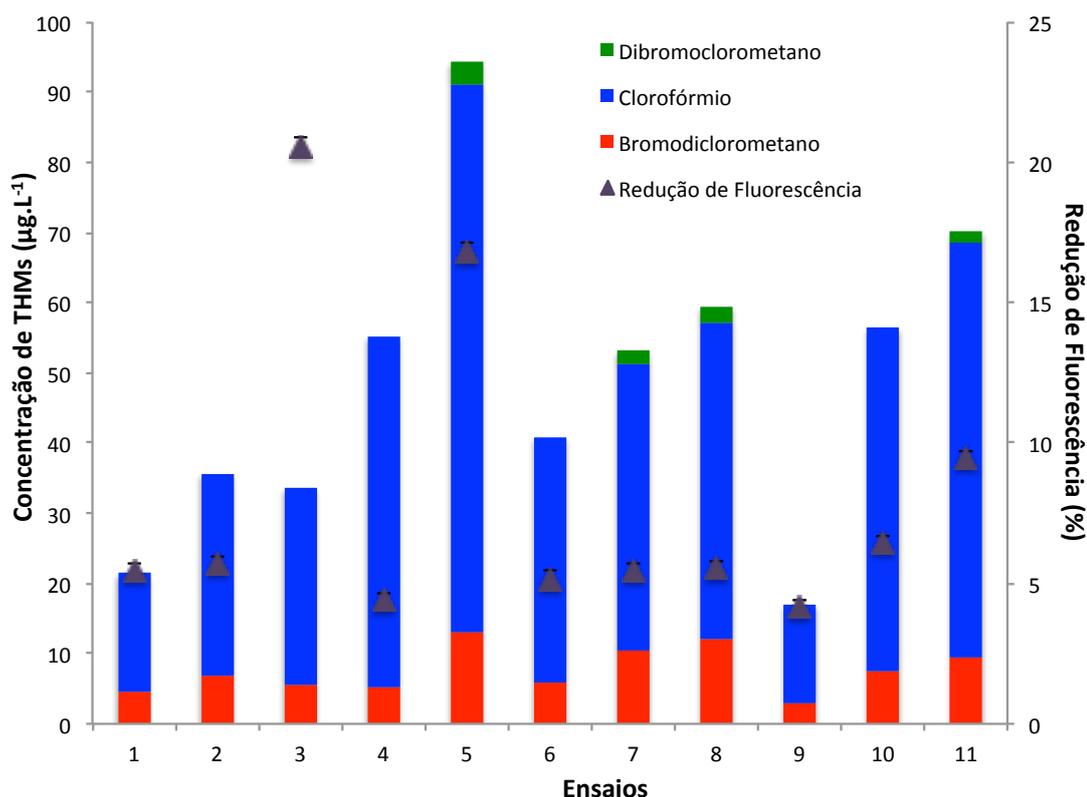


Figura 39. Gráfico comparativo entre concentração de THM formados após a etapa final de cloração e a redução de intensidade de fluorescência do pico C (sequência com POA UV/PAA na ausência de 2-MIB/geosmina).

Cabe mencionar que nas amostras tratadas pelo processo UV/PAA, além do abatimento do H_2O_2 residual, acreditava-se que o cloro desempenharia ação similar sobre o PAA (em residual sempre inferior ao H_2O_2). Entretanto, notou-se a oxidação preferencial do H_2O_2 pelo cloro, enquanto que em alguns ensaios, nos quais o residual de PAA foi próximo a 4 mg.L^{-1} , a concentração dosada de cloro foi insuficiente para manutenção do residual necessário após às 24 horas. Esse fato pode ser observado claramente nos ensaios 3 e 9.

Estes mesmos ensaios apresentaram resultados diferenciados tanto na redução intensidade de fluorescência quanto de formação de TTHM (Figura 39). No ensaio 3, a redução de fluorescência na etapa de cloração foi de 20,6%, no entanto a formação de TTHM não foi proporcional, situando-se na concentração de $33,6 \text{ µg.L}^{-1}$. Neste ensaio específico, pode-se supor que a concentração de cloro dosada reagiu totalmente com o H_2O_2 presente, sendo que o PAA residual não oxidado pelo cloro foi responsável pela degradação dos compostos fluoróforos remanescentes.

Em relação ao ensaio 9, os resultados de análises de residuais dos oxidantes indica que o cloro foi consumido em sua totalidade pelo H_2O_2 . A ausência de cloro ativo possivelmente impediu a reação com a matéria orgânica para formação de concentrações superiores à $17 \mu\text{g.L}^{-1}$ de THM.

Os ensaios 5 e 11, os quais apresentaram, respectivamente, a formação de $94,3$ e $70,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de THM, também foram os ensaios com formação de concentrações superiores de THM no sequencial de tratamento envolvendo o POA UV/ H_2O_2 (item 4.6.1.3). Entretanto, no processo oxidativo avançado envolvendo somente H_2O_2 , sem adição de PAA, as concentrações formadas foram inferiores e de, respectivamente, $82,2$ e $69,6 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em termos médios, pode-se afirmar que o processo UV/PAA apresentou a tendência à formação de teores superiores de TTHM quando comparados ao tratamento UV/ H_2O_2 .

Neste comparativo, dois fatores necessitam ser abordados. Inicialmente a característica diferenciada da amostragem da amostra, principalmente no que diz respeito a presença de algas. Segundo Chen *et al.* (2008), tanto a matéria orgânica dissolvida quanto as algas são precursores relevantes na formação de subprodutos de desinfecção. Sendo que, durante o *bloom* de algas, a contribuição no potencial de formação de subprodutos é de 20 a 50% em relação ao potencial total.

Como segundo fator, não se pode desprezar a presença de ácido acético no meio reacional e do aumento do conteúdo carbônico também por parte do ácido peracético aplicado. Estes compostos orgânicos podem ser caracterizados como precursores de subprodutos de desinfecção. Cabe ressaltar que nenhum estudo até o momento foi encontrado para avaliação do ácido peracético como precursor em água de abastecimento.

Por fim, conclui-se que, apesar da condição diferenciada da matriz utilizada no sequencial envolvendo o POA UV/PAA, o ensaio mais favorável foi o 1. As condições foram tempo reacional de 15 minutos, dosagem de H_2O_2 de 15mg.L^{-1} e de PAA próxima a 11mg.L^{-1} . A redução total final de fluorescência na região do pico C foi de 97,5%, e a formação de TTHM esteve na ordem de $21,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. O consumo de cloro, após 24 horas à 25°C , foi de 13mg.L^{-1} . Porém, sobleva ainda destacar a presença de CODNP residual na ordem de $6,8 \text{mg.L}^{-1}$.

A adequação na etapa de pré-tratamento poderá otimizar o restante do processo, além de enquadrar os parâmetros turbidez, cor aparente, e concentração de ferro e alumínio aos limites máximos permitidos pela Portaria 2.914 (BRASIL, 2011).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Ao longo das duas fases de amostragem e caracterização da água do rio Iraí, notou-se uma elevação na variabilidade dos parâmetros concentração de alumínio, UVA_{254} , turbidez e CODNP entre as amostragens contempladas na 2^a. fase. Possivelmente atrelada à incidência de chuvas sazonais, oscilação da temperatura da água durante o outono e o inverno, e à dinâmica natural do próprio reservatório.
- A redução no teor inicial de CODNP e o aumento da hidrofobicidade nas amostragens da 2^a. fase (outono e inverno) favoreceram a remoção de CODNP pelos processos de coagulação/floculação/sedimentação. Nessas amostragens, dificultou-se a aplicação do fator resposta degradação de CODNP, devido ao valor reduzido de CODNP a ser degradado.
- A etapa de pré-oxidação envolvendo os oxidantes hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e ácido peracético, avaliada em amostragens da 1^a. fase, não influenciou significativamente na redução dos valores de turbidez, cor verdadeira, absorvância em 254 nm e CODNP.
- Acredita-se que a avaliação de parâmetros microbiológicos possa elucidar a real importância acerca da etapa de pré-oxidação em águas com características semelhantes às do rio Iraí. Ou ainda a reprodução dos ensaios em água superficial de qualidade inferior à matriz do rio Iraí, visando a otimização das etapas de coagulação/floculação/sedimentação.
- A análise experimental de todos os ensaios UV/H₂O₂ e UV/PAA, tanto em amostra água bruta quanto em amostra de água pré-tratada, indicou o efeito da variável tempo de residência como significativo e positivo, de acordo com planejamento experimental tipo *CCD*, em reatores operados em modo contínuo e batelada.
- Nas condições experimentais testadas, em nenhum dos ensaios foi possível obter a mineralização total do conteúdo carbônico presente nas amostragens utilizadas, bem como reportado pela literatura em processos oxidativos envolvendo radiação UV de baixa pressão.
- O processo UV/H₂O₂, modo batelada, mostrou-se mais eficiente na degradação de MON no tratamento da água bruta quando comparado ao processo

envolvendo água pré-tratada. O fato observado pode ser atribuído à constante reacional entre o radical $\bullet\text{OH}$ e a MON. Entretanto, ressalta-se que a aplicação em escala real do POA no tratamento da água bruta ainda demanda a realização de pós-tratamento (tratamento convencional de água) para remoção de sólidos em suspensão.

- A presença do solvente metanol, oriundo dos contaminantes 2-MIB e geosmina, foi constatada como fator interferente de influência negativa ao processo UV/H₂O₂ em modo contínuo, em relação aos fatores resposta degradação de CODNP, redução de intensidade de fluorescência e redução de UVA₂₅₄.
- No processo UV/H₂O₂, em modo contínuo, as condições experimentais de 15 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e o tempo de residência de 15 minutos, possibilitaram a eficiência máxima de degradação de matéria orgânica de acordo com os parâmetros redução de UVA₂₅₄ (91,9%) e intensidade de fluorescência (95,1%), além da formação reduzida de trihalometanos (15,7 µg.L⁻¹).
- O processo UV/PAA modo contínuo, mostrou-se eficiente em relação à redução de intensidade de fluorescência. Entretanto, é preciso considerar a presença de compostos orgânicos de cadeia linear e baixo peso molecular, como o ácido acético, que não são detectados pela técnica, mas que elevam o teor de CODNP e não são degradados pelo POA.
- A etapa de pré-oxidação com PAA, e subsequente POA, apresenta ressalvas quando amostragens de água com elevado teor de algas estão envolvidas. Nessa circunstância, torna-se necessária a reavaliação das condições operacionais e dosagem de coagulante no pré-tratamento, visando reduzir os valores de turbidez e cor da amostra em tratamento.
- O processo oxidativo avançado UV/PAA aplicado ao tratamento de água para abastecimento público ainda precisa ser estudado, avaliado e explorado do ponto de vista biológico, ecotoxicológico e econômico. Sendo a caracterização prévia da amostra de fundamental importância.
- Através do planejamento experimental tipo CCD realizado, conclui-se que os ensaios UV/H₂O₂ e UV/PAA apresentaram um perfil de resposta não-linear, sendo necessários ajustes para enquadramento segundo modelo quadrático. Portanto, esta pesquisa apresenta o início de um trabalho de ascensão ao ponto e condição ótima.

- A seleção de processos oxidativos, envolvendo radiação UV e oxidantes H_2O_2 e PAA, aplicados ao tratamento de água de abastecimento, necessita considerar 4 principais aspectos técnicos: a formação de subprodutos de desinfecção, o consumo de cloro na desinfecção final, o residual de pré-oxidante a ser abatido e a característica da água bruta.
- Tendo em vista uma possível aplicação prática e real dos tratamentos avaliados, considera-se o processo UV/ H_2O_2 , em modo contínuo, como possível etapa subsequente ao tratamento convencional, em cenários nos quais se vislumbre a degradação de MON e microcontaminantes como 2-MIB e geosmina. As condições operacionais do POA UV/ H_2O_2 , e consequente viabilização econômica, serão dependentes dos parâmetros de qualidade almejados por cada ETA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v.53, p.51-59, 1999.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARAUZO, M.; VALLADOLID, M.; MARTÍNE-BASTIDA, J.J. Spatio-temporal dynamics of nitrogen in river-alluvial aquifer systems affected by diffuse pollution from agricultural sources: implications for the implementation of the Nitrates Directive. **Journal of Hydrology**, v. 411, p. 155-168, 2011.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2^a.edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAGHOTH, S. A.; SHARMA, S. K.; AMY, G. L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC. **Water Research**, v. 45, p. 797-809, 2011.

BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Presença de metais no tratamento de água. In: 22^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003, Joinville. São Paulo, **ABES**, 2003.

BIANCHINI, R.; CALUCCI, L.; LUBELLO, C.; PINZINO, Calogero. Intermediate free radicals in the oxidation of wastewaters. **Research on chemicals intermediates**, v. 28, n. 2/3, p. 247-256, 2002.

BIEROZA, M.; BAKER, A.; BRIDGEMAN, J. Relating freshwater organic matter fluorescence to organic carbon removal efficiency in drinking water treatment. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 1765-1774, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA 357**, 2005.

BRASIL. Ministério de Estado da Saúde. **Portaria nº. 2.194 de 12 de dezembro de 2011**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 2011.

BATTERMAN, S.; ZHANG, L.; WANG, S. Quenching of chlorination disinfection by-products formation in drinking water by hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 34, n. 5, p. 1652-1658, 2000.

BRIDGEMAN, J.; BIEROZA, M.; BAKER, A. The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterization in drinking water treatment. **Review of Environmental Science and Biotechnology**, v. 10, p. 277-290, 2011.

CARETTI, C.; LUBELLO, C. Wastewater Disinfection with PAA and UV Combined Treatment: a pilot plant study. **Water Research**, v. 37, p. 2365-2371, 2003.

CESCO, D. D. **Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento**. 2007. 82 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

CHEN, C. *et al.* Disinfection by-products and their precursors in a water treatment in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis. **Science of the Total Environment**, v. 397, p. 140-147, 2008.

CHEN, D.; DONG, S.; GEHR, R. Alternative disinfection mechanisms for wastewaters using combined PAA/UV processes. *Water Environment Federation (WEF)*, p. 886-906, 2005.

CHEN, J.-J.; YEH, H.-H.; TSENG, I.-C. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests. **Chemosphere**, v. 74, p. 840-846, 2009.

COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, v.51, p. 325-346, 1996.

DANTAS, A. D.; PASCHOALATO, C. F.; TRIMAILOVAS, M. R.; MONTANHA, W. A. Influência da pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro de água contendo substâncias húmicas aquáticas na coagulação-filtração e na formação de subprodutos orgânicos halogenados. **Revista DAE**, v. 178, p.22-31, 2008.

DE JULIO, M.; FIORAVANTE, D. A.; OROSKY, F. I. Avaliação da influência dos parâmetros de mistura rápida, floculação e decantação no tratamento de água empregando o sulfato de alumínio e o PAC. **Publicatio UEPG Ciências Exatas da Terra**, v. 14, n. 2, p. 109-120, 2008.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2a. edição, v.2. São Carlos: RiMa, 2005.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L.P.S. Seleção de tecnologias de tratamento de água. 1ª. edição, v. 1. São Carlos: Editora LDIBE LTDA, 2008.

DOTSON, A.D.; KEEN, V.S.; METZ, D.; LINDEN, K.G. UV/H₂O₂ treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation. **Water Research**, v. 44, p. 3703-3713, 2010.

EPA – Environmental Protection Agency. **Guidance Manual: Alternative Disinfectants and Oxidants**. Ohio: 1999.

FREITAS, A.M. de. **Utilização de processos oxidativos avançados para a remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias**. 2008. 116 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

GOLDSTEIN, S.; ASCHENGRAU, D.; DIAMANT, Y.; RABANI, J. Photolysis of aqueous H₂O₂: quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 7486-7490, 2007.

GONÇALVES, R. F. **Uso Racional de Água e Energia: Conservação de água e energia em sistemas prediais e públicos de abastecimento de água**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. 1ª.edição. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

GONE, D. L.; SEIDEL, J.; BATIOT, C.; BAMORY, K.; LIGBAN, R.; BIEMI, J. Using fluorescence spectroscopy EEM to evaluate the efficiency of organic matter removal during coagulation-flocculation of a tropical surface water (Agbo reservoir). **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 693-699, 2009.

GOOGLE EARTH. Versão 6.2.2.6613, 2012. Estados Unidos, 2012.

GOSLAN, E.H.; GURSES, F.; BANKS, J.; PARSON, S.A. An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v.65, p.1113-1119, 2006.

HACH. Method 10360 – Direct measure of dissolved oxygen. Colorado: 2011.

HOWARTH, J. Decay kinetics of peroxyacetic acid (PAA) hydrogen peroxide in a variety of water matrices. Califórnia: 2003.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. Monitoramento da qualidade das águas dos reservatórios do Estado do Paraná no período de 2005 a 2008. Curitiba: 2009a.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. Monitoramento da qualidade das águas dos rios da Bacia do Alto Iguaçu, na região metropolitana de Curitiba, no período de 2005 a 2009. Curitiba: 2009b.

JO, C. H.; DIETRICH, A. M.; TANKO, J. M. Simultaneous degradation of disinfection byproducts and earthy-musty odorants by the UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Water Research**, v. 45, p. 2507-2516, 2011.

JONES, C. W. **Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives**. The Royal Society of Chemistry. Cambridge: RSC, 1999.

JONES, D.B. *et al.* The effects of selected preoxidation strategies on I-THM formation and speciation. **Water Research**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.018>, 2012.

KIM, H.C., YU, M. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 486–493, 2007.

KITIS, M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. **Environment International**, v. 30, p. 47-55, 2004.

KOIVUNEN, J.; HEINONEN-TANSKI, H. Peracetic acid (PAA) disinfection of primary, secondary and tertiary treated municipal wastewaters. **Water Research**, v. 39, p. 4445-4453, 2005.

KUTSCHERA, K.; BÖRNICK, H.; WORCH, E. Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm e 185 nm UV light. **Water Research**, v. 43, p. 2224-2232, 2009.

LIANG, H.; GONG, W.-J; CHEN, Z.-L; TIAN, J.-Y; QI, L.; LI, G.-B. Effect of chemical peroxidation coupled with in-line coagulation as a pretreatment to ultrafiltration for algae fouling control. **Desalination and Water Treatment**, v.9, n.1-3, p.241-245, 2009.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3^a. edição. Campinas: Editora Átomo, 2010.

LIBERTI, L.; NOTARNICOLA, M. Advanced treatment and disinfection for municipal wastewater reuse in agriculture. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 4-5, p. 235-245, 1999.

LIN, H.-C.; WANG, G.-S. Effects of UV/H₂O₂ on NOM fractionation and corresponding DBPs formation. **Desalination**, v.207, p. 221-226, 2011.

LUBELLO, C.; CARETTI, C.; GORI, R. Comparison between PAA/UV and H₂O₂/UV disinfection for wastewater reuse. **Water Science and Technology: water supply**, v. 2, n.1, p. 205-212, 2002.

LUBELLO, C.; GORI, R.; NICESE, F. P.; FERRINI, F. Municipal-treated wastewater reuse for plant nurseries irrigation. **Water Research**, v. 38, p. 2939-2947, 2004.

MA, X.; GAO, N.; CHEN, B.; LI, Q.; ZHANG, Q.; GU, G. Detection of geosmin and 2-methylisoborneol by liquid-liquid extraction-gas chromatograph mass spectrum (LLE-GCMS) and solid phase extraction-gas chromatograph mass spectrum (SPE-GCMS). **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China**, v. 1, n. 3, p. 286-291, 2007.

MARINA, L.S. *et al.* Concentración de trihalometanos y de ácidos haloacéticos en el agua de consumo y estimación de su ingesta durante el embarazo en la cohorte INMA-Guipúzcoa (España). **Gaceta Sanitaria**, v. 24, n. 4, p. 321-328, 2010.

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

MATILAINEN, A.; VEPSALAINEN, M.; SILLANPAA, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, n. 2, p. 189-197, 2010.

MEI, Y.; WANG, L.; WU, F. Effects of water chemistry and concentrations of dissolved organic matter on its fluorescence characteristics and molecular conformation. **Chinese Journal of Geochemistry**, v. 28, p. 413-420, 2009.

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4^a.ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2003.

MONARCA, S. *et al.* Mutagenicity and disinfection by-products in surface drinking water disinfected with peracetic acid. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 2, p. 309-318, 2002.

MONDARDO, R. I.; SENS, M. L.; MELO FILHO, L. C. Pré-Tratamento com Cloro e Ozônio para Remoção de Cianobactérias. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 337-342, 2006.

NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas/SP: editora da UNICAMP, 2001.

NOVA ÉTICA. Manual do usuário Jar Test modelo 218-6 LDB. Vargem Grande Paulista: abril, 2007.

NIST - Nist 98 MS Librarie Database in SATURN. Versão 1.7. Estados Unidos, 1998.

PÁDUA, V.L. **Água: Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano.** Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. 1ª. edição. Belo Horizonte: ABES, 2009.

PANNO, S.V.; KELLY, W.R.; HACKLEY, K.C.; HWANG, H-H.; MARTINSEK, A.T. Sources and fate of nitrate in the Illinois River Basin, Illinois. **Journal of Hydrology**, v.359, p.174-188, 2008.

PARINET, J.; RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J. Influence of water quality on the presence of off-flavour compounds (geosmin and 2-methylisoborneol). **Water Research**, v. 44, p. 5847-5856, 2010.

PASCHOALATO, C.F.P.R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio, peroxônio e pós-cloração em água contendo substancia húmica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.13, no.3. p.313-322, 2008.

PASCHOALATO, C.F.P.R.; WIECHETECK, G.K.; FERREIRA, J.F.; TRIMAILOVAS, M.R.; DI BERNARDO, L. Avaliação do dióxido de cloro como pré-oxidante alternativa ao cloro aplicado em água contendo substâncias húmicas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23., 2005, Campo Grande. São Paulo, ABES, 2005.

PATEL-SORRENTINO, N.; MOUNIER, S.; BENAIM, J.Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. **Water Research**, v. 36, p. 2571-2581, 2002.

PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA. Certificados de análise e garantia de produto. Curitiba: 2012.

PIFER, A.D.; FAIREY, J.L. Improving on SUVA₂₅₄ using fluorescence-PARAFAC analysis and asymmetric flow-field flow fractionation for assessing disinfection byproduct formation and control. **Water Research**, v. 46, p. 2927-2936, 2012.

RAMOS, M.H.C. **Remoção de cor, ferro e manganês de águas com matéria orgânica dissolvida por pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação e filtração.** 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2010.

RAJALA-MUSTONEN, R. L.; TOIVOLA, P. S.; HEINONEN-TANSKI, H. Effects of peracetic acid and UV irradiation on the inactivation of coliphages in wastewater. **Water Science and Technology**, v. 35 , n. 11-12, p. 237-241, 1997.

RAVEENDRAN, R.; ASHWORTH, B.; CHATELIER, B.. Manganese removal in drinking water systems. In: Annual Water Industry Engineers and Operators Conference, 64., Bendigo, 2001.

RICHARDSON, S.D. *et al.* Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. **Reviews in Mutation Research**, v.636, p.178-242, 2007.

RODRIGUEZ, E. *et al.* Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 1, p. 102-110, 2007a.

RODRIGUEZ, M.J.; SERODES, J.; ROY, D. Formation and fate of haloacetic acids (HAA) within the water treatment plant. **Water Research**,v. 41, p. 4222-4232, 2007b.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. The $R_{OH,UV}$ concept to characterize and the model UV/H₂O₂ process in natural waters. **Environmental Science & Technology**, v.41, p. 2548-2553, 2007.

ROSENFELDT, E.J.; LINDEN, K.G.; CANONICA, S.; GUNTEN, U. Comparison of the efficiency of •OH radical formation during ozonation and advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ e UV/H₂O₂. **Water Research**, v. 40, p. 3695-3704, 2006.

ROSENFELDT, E.; MELCHER, B.; LINDEN, K.G. UV and UV/H₂O₂ treatment of methylisoborneol (MIB) and geosmin in water. **Journal of Water Supply Research and Technology – AQUA**, v. 54, n. 7, p. 423-434, 2005.

SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M.J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. **Science of the Total Environment**, v.321, p. 21-46, 2004.

SARATHY, S.R.; MOHSENI, M. The impact of UV/H₂O₂ advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter. **Environmental Science & Technology**, v.41, no. 24, p. 8315-8320, 2007.

SARATHY, S.R.; MOHSENI, M. Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter. **Water Research**, v.44, p. 4087-4096, 2010.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de dados experimentais II: planejamento de experimentos**. 1ª. edição, v. 2. Rio de Janeiro: E-papers, 2011.

SELLERS, R.M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate. **Analyst**, v. 105, p. 950-954, 1980.

SENESE, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acids and its interactions with metal ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 232, p. 51-75, 1990.

SHEN, Q.; ZHU, J.; CHENG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, Z.; XU, X. Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation. **Desalination**, v. 271, n. 1-3, p. 236-240, 2011.

SINGER, Philip C. Control of disinfection by-products in drinking water. **Journal of Environmental Research**, v.120, no.4, p. 727-744, 1994.

SOLVAY – Chemical Inc. Determination of hydrogen peroxide concentration. Technical Data Sheet HH-118. Bélgica: 2004.

SOUZA, J.B.; DANIEL, L.A. Comparação entre hipoclorito de sódio e ácido peracético na inativação de *E. Coli*, colifagos e *C. perfringens* em água com elevada concentração de matéria orgânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.10, n. 2, p.111-117, 2005.

STAMPI, S.; DE LUCA, G.; ZANETTI, F. Evaluation of the efficiency os peracetic acid in the disinfection of sewage effluents. **Journal of Applied Microbiology**, v.91, p. 833-838, 2001.

STEDMON, C.A.; MARKAGER, S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. **Limnology and Oceanography**, v. 50, n. 5, p. 1415-1426, 2005.

STEDMON, C.A.; MARKAGER, S.; BRO, R.. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. **Marine Chemistry**, v.82, p. 239-254, 2003.

STEDMON, C.A.; SOBECKA, B.S.; HANSEN, R.B.; TALLEC, N.L.; WAUL, C.K.; ARVIN, E. A potencial approach for monitoring drinking water quality from groundwater systems using organic matter fluorescence as an early warning for contamination events. **Water Research**, v. 45, p. 6030-6038, 2011.

TANG, W.Z. **Physicochemical treatment of hazardous wastes**. 1ª.edição. Florida: CRC Press LLC, 2004.

TOOR, R.; MOHSENI, M. UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. **Chemosphere**, v.66, p. 2087-2095, 2007.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Alternative disinfectants and oxidants** – Guidance Manual. Ohio, 1999.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **USEPA 200.7**: Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Ohio: 1994.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency. **USEPA 415.3**: Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water. Ohio: 2009.

VESCHETTI, E. *et al.* Pilot-plant comparative study of peracetic and sodium hypochlorite wastewater disinfection. **Water Research**, v. 37, p. 78-94, 2003.

VIESSMAN, W.; HAMMER, M.J. **Water Supply and Pollution Control**. 7^a.ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2005.

WANG, G.-S.; HSIEH, S.-T.; HONG, C.-S.. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 34, n. 15, p. 3882-3887, 2000.

WANG, G.S.; LIAO, C.H.; CHEN, H.W.; YANG, H.C. Characteristics of natural organic matter in water by UV/H₂O₂ treatment. **Environmental Technology**, v. 27, n. 3, p. 277-287, 2006.

WEISHAAR, J.L.; AIKEN, George R.; BERGAMASCHI, B.A.; FRAM, M.S.; FUJII, R.; MOPPER, K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 4702-4708, 2003.

WESTERHOFF, P.; AIKEN, G.; AMY, G.; DEBROUX, J. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. **Water Research**, v.33, n. 19, p.2265-2276, 1999.

WESTERHOFF, P.; CHAO, P., MASH, H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromide. **Water Research**, v. 38, p. 1502- 1513, 2004.

WESTERHOFF, P.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ; BAKER, L.; SOMMERFELD, M. Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs. **Water Research**, v. 39, p. 4899-4912, 2005.

WHO – World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum**, v. 1, 3^a.ed. Geneva: 2006.

YANG, X.; GUO, W.; SHEN, Q. Formation of disinfection byproducts from chlor(am)ination of algal organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v.197, p.378-388, 2011.

YANG, Z.; GAO, B.; YUE, Q. Coagulation performance and residual speciation of $Al_2(SO_4)_3$ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow river water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p.122-132, 2010.

YE, B.; WANG, W.; YANG, L.; WEI, J.; E, X. Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 147-152, 2009.

YU, J.; YANG, M.; LIN, T.-F.; GUO, Z.; ZHANG, Yu; GU, J.; ZHANG, S.. Effects of surface characteristics of activated carbon on the adsorption of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin from natural water. **Separation and Purification Technology**, v. 56, p. 363-370, 2007.

ZHAN, X.; GAO, B.; YUE, Q.; WANG, Y.; WANG, Q. Coagulation efficiency of polyaluminum chloride for natural organic matter removal from low specific UV absorbance surface water and subsequent effects on chlorine decay. **Chemical Engineering Journal**, v.161, p. 60-67, 2010.

ZHANG, P. *et al.* Coagulation characteristics of polyaluminium chlorides PAC- Al_{30} on humic acid removal from water. **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 642-647, 2008.

ZOUBOULIS, A.; TRASKAS, G.; SAMARAS, P. Comparison of efficiency between poly-aluminium chloride and aluminium sulfate coagulants during full-scale experiments in a drinking water treatment plant. **Separation Science and Technology**, v. 43, p. 1507-1519, 2008.