

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO  
AMBIENTAL

FELIPE JOSÉ HILLEBRAND

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM PROCESSOS DE  
TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO ATRAVÉS DO USO DA TÉCNICA  
DO FRACIONAMENTO RÁPIDO

PORTO ALEGRE

2018

FELIPE JOSÉ HILLEBRAND

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM PROCESSOS DE  
TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO ATRAVÉS DO USO DA TÉCNICA  
DO FRACIONAMENTO RÁPIDO

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti

PORTO ALEGRE

2018

CIP - Catalogação na Publicação

Hillebrand, Felipe José

Caracterização da matéria orgânica dissolvida em processos de tratamento de água para consumo humano através do uso da técnica do fracionamento rápido / Felipe José Hillebrand. -- 2018.

97 f.

Orientador: Antônio Domingues Benetti.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Tratamento de água para consumo humano. 2. Saneamento ambiental. 3. Matéria orgânica dissolvida. 4. Fracionamento rápido. I. Benetti, Antônio Domingues, orient. II. Título.

FELIPE JOSÉ HILLEBRAND

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM PROCESSOS DE  
TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO ATRAVÉS DO USO DA TÉCNICA  
DO FRACIONAMENTO RÁPIDO

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

Aprovado em: Porto Alegre, 16 de Janeiro de 2018.

---

Prof. Dr Antônio Domingues Benetti – IPH/UFRGS  
Orientador

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Lucia Helena Ribeiro Rodrigues – IPH/UFRGS  
Examinadora

---

Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia – IPH/UFRGS  
Examinador

---

Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho – Escola Politécnica/USP  
Examinador

*In memoriam* ao meu pai, que não está mais presente aqui,  
**Sérgio Paulo Hillebrand**

## AGRADECIMENTOS

Eu gostaria, primeiramente, de agradecer à minha mãe e ao meu irmão, que sempre me apoiaram e me acompanharam durante essa jornada.

Gostaria de agradecer ao meu orientador de mestrado, o professor Dr. Antônio Domingues Benetti, que me ajudou durante todo o mestrado, no decorrer da realização de todo esse trabalho e sem ele esse estudo não seria possível.

Gostaria de agradecer ao corpo técnico do Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologia (LADETEC) do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da UFRGS (Loudi, Mara, Vera, Tiago e Cleinir), que me auxiliaram com seus conselhos durante toda a parte experimental do meu trabalho e um pouco também na parte escrita desse estudo.

Gostaria de agradecer à banca, composta pelos professores do IPH Lucia e Monteggia, por já terem sido bons professores meus e por suas sugestões dadas na banca, e pelo membro de fora da banca, o professor Sidney Ferreira Filho, por suas recomendações e contribuições dadas para a melhoria do trabalho.

Gostaria de agradecer à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelo apoio financeiro através do projeto “Tratamento de Águas de Abastecimento – Processos de Separação por Membranas ou Carvão Ativado”. Sem este apoio, o projeto não poderia ter sido executado.

Gostaria de agradecer ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas, por disponibilizar o seu espaço para estudo e pesquisa.

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

## RESUMO

Matéria orgânica natural (MON) é uma complexa matriz de compostos orgânicos originados de fontes naturais que estão presentes nas bacias hidrográficas e dentro dos corpos hídricos. MON é comprovado precursor de subprodutos da desinfecção (SPD), além de afetar processos de tratamento de água tais como coagulação, desinfecção, oxidação, adsorção em carvão ativado e filtração em membranas. Por estas razões, a redução da MON no tratamento de água para consumo humano é importante. Muitos métodos têm sido utilizados para caracterizar e quantificar a MON. Entre os métodos usados se encontram a adsorção em resinas e parâmetros de massa. Carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), absorção à luz ultravioleta ( $UV_{254}$ ) e absorbância específica de luz ultravioleta (AEUV) são usualmente utilizados como parâmetros de massa. O fracionamento rápido é uma técnica que usa diferentes resinas para separar frações da MON. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo geral caracterizar a matéria orgânica dissolvida usando o método do fracionamento rápido e os parâmetros COD,  $UV_{254}$  e AEUV em processos de tratamento de água para consumo humano. Também foram analisados turbidez, cor, pH e alcalinidade. Foram avaliados os efeitos dos processos de coagulação, sedimentação, filtração em filtro de areia e adsorção em carvão ativado granular (CAG) nas frações que formam a MON. As amostras de água foram coletadas em estação de tratamento de água da cidade de Porto Alegre, RS. Os valores de turbidez, cor, pH, alcalinidade,  $UV_{254}$  e COD reduziram-se ao longo dos processos de tratamento, enquanto que a AEUV aumentou na sequência dos processos. Os valores de absorção de  $UV_{254}$  decresceram à medida que as amostras passavam através das distintas resinas do fracionamento rápido (DAX-8, XAD-4 e IRA-958). A principal fração de COD nas amostras sempre foram os ácidos muito hidrofóbicos (AMH) (ex., ácidos húmicos), seguida pelos ácidos levemente hidrofóbicos (ALH) (ex., ácidos fúlvicos). Estas frações tiveram reduções importantes em todas as amostras. Os AMH decresceram de 2,29 mg/L COD na água bruta para 0,25 mg/L COD no efluente da coluna de carvão ativado, enquanto que os ALH reduziram de 1,29 mg/L na água bruta para 0,22 mg/L no efluente do filtro de CAG. As concentrações observadas de matérias hidrofílicas carregadas (MHC) (ex., proteínas) e hidrofílicas neutras (MHN) (ex., carboidratos) foram próximas a zero em todas as amostras. Foi possível concluir que os processos de tratamento afetam a distribuição de frações da MON presente na água.

**Palavras-chave:** matéria orgânica dissolvida; fracionamento rápido, ácidos muito hidrofóbicos; ácidos levemente hidrofóbicos; matérias hidrofílicas carregadas, matérias hidrofílicas neutras.

## ABSTRACT

Natural organic matter (NOM) is a complex matrix of organic compounds originated from natural sources that are present in the watershed and in within water bodies. NOM is a known precursor of disinfection byproducts (DBP) and affects drinking water treatment processes such as coagulation, disinfection, oxidation, carbon adsorption and membrane filtration. For these reasons, the reduction of NOM in water treatment is important. Many methods have been used to characterize and quantify NOM, among them, the resin adsorption and the mass parameters methods. The latter include total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), ultraviolet absorption at 254 nm ( $UV_{254}$ ), and specific UV absorption (SUVA). Rapid fractionation is one of the resin adsorption methods. This study has as objective the characterization of dissolved organic matter using rapid fractionation and the parameters DOC,  $UV_{254}$  and SUVA in drinking water treatment processes. Turbidity, color, pH and alkalinity were also analyzed. It was evaluated the effect of coagulation, sedimentation, filtration in sand filter and granular activated carbon (GAC) adsorption in the fractions that form NOM. Samples were collected in a drinking water treatment plant in the city of Porto Alegre, RS. Values of turbidity, color, pH, alkalinity,  $UV_{254}$  and DOC decreased along treatment, while values of SUVA increased.  $UV_{254}$  reduced as the samples passed through the distinct resins used for rapid fractionation (DAX-8, XAD-4 e IRA-958). The main fraction of DOC in samples was very hydrophobic acids (VHA) (as humic acids) followed by slightly hydrophobic acids (SHA) (as fulvic acids). These fractions had major reductions as the samples run through the resins. VHA decreased from 2,29 mg/L COD in raw water to 0,25 mg/L COD in activated carbon column effluent, while SHA decreased from 1,29 mg/L in raw water to 0,22 mg/L in GAC filter effluent. Charged hydrophilic matters (CHA) (as proteins) and hydrophilic neutral (NEU) (as carbohydrates) were observed at concentrations next to zero in most samples. It was possible to conclude that drinking water treatment processes affect the fraction distribution of NOM in water.

**Keywords:** dissolved organic matter; rapid fractionation; very hydrophobic acids; slightly hydrophobic acids; charged hydrophilic matters; neutral hydrophilic matters.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura molecular hipotética de ácido húmico .....	20
Figura 3.2 – Faixas de COT relatadas em uma variedade de águas.....	34
Figura 3.3 – Remoção de frações de MON por filtração de coagulação de contato. Resultados da planta piloto VIVA, Trondheim.....	41
Figura 4.1 – Área de localização da ETA Moinhos de Vento, em Porto Alegre/RS .....	46
Figura 4.2 – As duas colunas experimentais piloto existentes na ETA Moinhos de Vento .....	48
Figura 4.3 – Esquema de fracionamento no aparato usado .....	56
Figura 4.4 – Diagrama sintetizando o esquema de fracionamento rápido utilizado .....	58
Figura 5.1 – Médias e desvios padrões da absorção de UV nas subamostras do fracionamento rápido de água bruta, água decantada e efluentes dos filtros de areia e carvão ativado .....	67
Figura 5.2 – Médias e desvios padrões da absorção de UV nas amostras de água coletadas de amostra original e efluentes das resinas DAX-8, XAD-4 e IRA 958.....	68
Figura 5.3 – Resina onde é adsorvida cada tipo de fração .....	69
Figura 5.4 – Variação média do COD no decorrer de cada amostra para cada fração separada no fracionamento rápido e seus desvios padrões.....	73
Figura 5.5 – Eficiência de remoção de COD e frações do fracionamento rápido após filtro de carvão ativado em relação à água bruta na Estação de Tratamento de Água Moinhos de Vento	74
Figura 5.6 – Variação média do COD no decorrer de cada fração separada no fracionamento rápido para cada amostra e seus desvios padrões .....	76
Figura 5.7 – Composição de cada fração de MON no COD total nas amostras de água bruta, decantada e do filtro de carvão ativado.....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Efeitos da MON em parâmetros e processos da qualidade da água.....	22
Tabela 3.2 – Formação de SPDs de diferentes grupos de MON (proposto por BOND <i>et al.</i> , 2011).....	23
Tabela 3.3 – Mecanismos de remoção de MON por diferentes processos (conforme BOND <i>et al.</i> , 2011).....	25
Tabela 3.4 – Vantagens e desvantagens de métodos de tratamento para a remoção de MON....	25
Tabela 3.5 – Tratabilidade de grupos de MON em diferentes processos de tratamento (proposto por BOND <i>et al.</i> , 2011).....	27
Tabela 3.6 – Métodos utilizados para caracterizar diferentes características de MON, com seus pontos positivos e negativos.....	29
Tabela 3.7 – Caracterização de MON e remoções de COT para valores de AEUUV para abastecimentos de água bruta.....	38
Tabela 4.1 – Marca e modelo dos equipamentos analíticos empregados no estudo do trabalho.	45
Tabela 4.2 – Marca e modelo das bombas usadas no estudo do trabalho.....	45
Tabela 4.3 – Marca e modelo das balanças utilizadas no estudo do trabalho.....	45
Tabela 4.4 – Características do processo de tratamento da ETA Moinhos de Vento.....	47
Tabela 4.5 – Características da ETA Moinhos de Vento.....	47
Tabela 4.6 – Caracterização do carvão ativado granular 119 (dados prestados pela Indústrias Químicas Carbomafra S.A., 2012).....	48
Tabela 4.7 – Características complementares do CAG 119.....	49
Tabela 4.8 – Dias e condições do tempo das coletas realizadas.....	50
Tabela 4.9 – Resumo dos parâmetros que foram examinados nas amostras de água coletadas..	50
Tabela 4.10 – Dias da medição dos parâmetros de COD e de absorção de UV para as diferentes coletas realizadas.....	51
Tabela 4.11 – Dias da preparação das resinas para as diferentes coletas realizadas.....	52
Tabela 4.12 – Tipos de filtrações por amostra.....	54
Tabela 5.1 – Resultados das análises de turbidez das distintas amostras de água.....	60
Tabela 5.2 – Resultados das análises de cor aparente das distintas amostras de água.....	61
Tabela 5.3 – Resultados das análises de pH das distintas amostras de água.....	61

Tabela 5.4 – Resultados das análises de alcalinidade das distintas amostras de água .....	62
Tabela 5.5 – Resultados das análises de absorção de luz ultravioleta ( $\lambda = 254$ nm) das distintas amostras de água.....	63
Tabela 5.6 – Resultados das análises de carbono orgânico dissolvido das distintas amostras de água.....	63
Tabela 5.7 – Resultados dos cálculos de absorbância específica de luz ultravioleta das distintas amostras de água.....	65
Tabela 5.8 – Resultados das análises de absorção de luz ultravioleta nas distintas subamostras de água do fracionamento rápido .....	66
Tabela 5.9 – Resultados das análises de carbono orgânico dissolvido nas distintas frações de MON separadas no fracionamento rápido.....	70
Tabela 5.10 – Comparação dos valores encontrados de COD total e os das somas das frações de AMH, ALH, MHC e MHN para cada tipo de amostra de água – Valores médios e considerando alterações da Tabela 5.9 .....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS

AEUV	Absorbância Específica de Luz Ultravioleta
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
ALH	Ácidos Levemente Hidrofóbicos
AMH	Ácidos Muito Hidrofóbicos
ANOVA	Análise da Variância (Analysis of Variance)
APM	Alto Peso Molecular
BPM	Baixo Peso Molecular
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COP	Carbono Orgânico Particulado
COT	Carbono Orgânico Total
CPA	Cloreto de Polialumínio
CT	Carbono Total
Da	Dalton
DMAE	Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre
DPM	Distribuição de Peso Molecular
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ESI	Ionização por Electrospray (Electrospray Ionisation)
FIFFF	Fracionamento de Fluxo de Campo de Escoamento (Flow Field-Flow Fractionation)
FTICR MS	Espectrometria de Massas por Ressonância Ciclotrónica de Íons com Transformada de Fourier (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry)

FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)
GC-MS	Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa (Gas Chromatography–Mass Spectrometry)
HAAFP	Potencial de Formação de Ácidos Haloacéticos (Haloacetic Acid Formation Potential)
HAAs	Ácidos Haloacéticos (Haloacetic Acids)
HPSEC	Cromatografia Líquida de Alta Performance por Exclusão de Tamanho (High-Performance Size Exclusion Chromatography)
LADETEC	Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologia
LC-MS	Cromatografia Líquida-Espectrometria de Massa (Liquid Chromatography–Mass Spectrometry)
MHC	Matérias Hidrofílicas Carregadas
MHN	Matérias Hidrofílicas Neutras
MIEX <sup>®</sup>	Técnica de Resina de Troca Iônica Magnética (Magnetic Ion Exchange Resin Technique)
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MON	Matéria Orgânica Natural
PM	Peso Molecular
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPHPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance de Fase Reversa (Reversed-Phase High-performance Liquid Chromatography)
SEC	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (Size Exclusion Chromatography)
SHs	Substâncias Húmicas
SPDs	Subprodutos de Desinfecção
THMFP	Potencial de Formação de Trihalometanos (Trihalomethane Formation Potential)
THMs	Trihalometanos

UF	Ultrafiltração
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)
UV	Ultravioleta
UV <sub>254</sub>	Absorção de Luz Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy)
VL	Volumes de Leito

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	OBJETIVOS .....	16
2.1	Objetivo Geral.....	16
2.2	Objetivos Específicos .....	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
3.1	Matéria Orgânica Natural .....	17
3.1.1	<i>Fontes e composição</i> .....	17
3.1.2	<i>Problemas associados à presença de MON para o tratamento da água para consumo humano</i> .....	20
3.1.3	<i>Processos de remoção da MON no tratamento de água para consumo humano</i> .....	23
3.2	Caracterização da matéria orgânica natural .....	28
3.2.1	<i>Métodos usados para caracterizar a matéria orgânica natural</i> .....	28
3.2.2	<i>Avaliação da MON através dos parâmetros carbono orgânico dissolvido e absorção de luz ultravioleta</i> .....	32
3.2.3	<i>Fracionamento rápido</i> .....	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	43
4.1	Materiais .....	43
4.1.1	<i>Reagentes e soluções</i> .....	43
4.1.2	<i>Vidrarias, frascos e outros materiais</i> .....	43
4.1.3	<i>Equipamentos</i> .....	44
4.2	Métodos .....	45
4.2.1	<i>Água de abastecimento utilizada</i> .....	45
4.2.2	<i>Métodos analíticos</i> .....	50
4.2.3	<i>Fracionamento rápido</i> .....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
5.1	Características da água nos processos de tratamento .....	60
5.1.1	<i>Turbidez</i> .....	60
5.1.2	<i>Cor</i> .....	60
5.1.3	<i>pH</i> .....	61
5.1.4	<i>Alcalinidade</i> .....	62
5.1.5	<i>Absorção de luz ultravioleta</i> .....	62
5.1.6	<i>Carbono orgânico dissolvido</i> .....	63
5.1.7	<i>Absorbância específica de luz ultravioleta</i> .....	64

5.2	Resultados do fracionamento rápido .....	66
5.2.1	<i>Absorção de luz ultravioleta</i> .....	66
5.2.2	<i>Carbono orgânico dissolvido</i> .....	68
6	CONCLUSÕES.....	79
7	RECOMENDAÇÕES.....	81
	REFERÊNCIAS .....	82
	APÊNDICES.....	87



## 1 INTRODUÇÃO

A matéria orgânica natural (MON) é uma complexa mistura de diversos constituintes orgânicos, tais como substâncias húmicas (SHs), ácidos carboxílicos, carboidratos e aminoácidos (BLACK; BE´RUBE´, 2014).

Ela ocasiona problemas para a qualidade da água potável e para os processos de tratamento da água (MATILAINEN *et al.*, 2011; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Por esta razão, sua presença é indesejável por motivos práticos e de higiene (MATILAINEN *et al.*, 2011).

Durante as últimas décadas, tem sido observado um aumento contínuo da presença da MON e da cor da água superficial em várias regiões do mundo, o que tem um efeito adverso sobre o tratamento da água potável (MATILAINEN *et al.*, 2011). A remoção de MON é importante porque ela é uma precursora de subprodutos de desinfecção (SPDs) e afeta muitos processos de tratamento da água (como desinfecção, coagulação, adsorção em carvão ativado e técnicas de filtração em membranas), sendo alguns desses processos projetados para eliminá-la (CRITTENDEN *et al.*, 2012; EDZWALD, 2011).

A eficiência da remoção de MON é fortemente dependente das características que ela possui (BLACK; BE´RUBE´, 2014; MATILAINEN *et al.*, 2011). Com a intenção de melhorar e otimizar os processos para eliminá-la, é importante a sua caracterização e quantificação nas diferentes etapas do tratamento da água. Métodos usados na caracterização de MON compreendem adsorção em resinas, cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de fluorescência. Já a quantificação de MON na água tem sido estimada principalmente por parâmetros substitutos, como carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD), absorção de luz ultravioleta (UV<sub>254</sub>) e absorbância específica de luz ultravioleta (AEUV) (MATILAINEN *et al.*, 2011).

Carbono orgânico dissolvido é o parâmetro mais frequentemente empregado para quantificar MON (CRC, 2005). A norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* define COD como: “a fração de COT que passa através de um filtro de diâmetro de poro de 0,45 µm” (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Já a absorção de UV também se constitui em um ótimo parâmetro substituto para a quantificação de MON (CRITTENDEN *et al.*, 2012; EDZWALD, 2011). Ela tem sido historicamente mensurada a 253,7 nm (sendo usualmente arredondada a 254 nm) (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Uma das técnicas usadas para a caracterização da MON é a adsorção em resinas; entre elas, o método do fracionamento rápido. Essa técnica de fracionamento utiliza três resinas de troca iônica adsorventes (DAX-8, XAD-4 e IRA-958) para separar a MON em quatro frações orgânicas. Essas frações são: ácidos muito hidrofóbicos (AMH), ácidos levemente hidrofóbicos (ALH), matérias hidrofílicas carregadas (MHC) e matérias hidrofílicas neutras (MHN) (CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004; VIEIRA *et al.*, 2012). As frações de AMH, ALH, MHC e MHN são definidas quanto a essas resinas adsorventes como (EIKEBROKK *et al.*, 2007):

- AMH: A fração de MON que é adsorvida/retida por DAX-8;
- ALH: A fração de MON que é adsorvida/retida por XAD-4;
- MHC: A fração de MON que é adsorvida/retida por IRA-958;
- MHN: A fração de MON que passa/não sorve em nenhuma das resinas de troca iônica.

O objetivo deste trabalho foi analisar o carbono orgânico dissolvido e a absorção de luz ultravioleta e utilizar o método de fracionamento rápido para caracterizar e quantificar o efeito dos processos de coagulação, sedimentação, filtração e adsorção em carvão ativado granular nas diferentes frações que compõem a MON de uma água usada para abastecimento público, de uma estação de tratamento de água localizada no município de Porto Alegre/RS.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Caracterizar a matéria orgânica dissolvida, através da técnica do fracionamento rápido, em processo de tratamento de água para consumo humano.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterizar o carbono orgânico dissolvido e a absorção de luz ultravioleta de água bruta usada para abastecimento público, em água clarificada com coagulante químico e em água filtrada em meio granular de areia;
- Caracterizar o carbono orgânico dissolvido e a absorção de luz ultravioleta após processo de adsorção em carvão ativado granular;
- Avaliar e comparar a composição do carbono orgânico dissolvido e da absorção de luz ultravioleta da água bruta e nas diferentes etapas de tratamento de água;
- Verificar a maneira com que os processos de tratamento atuam na alteração das características do carbono orgânico dissolvido e da absorção de luz ultravioleta nas diferentes amostras de água testadas.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Matéria Orgânica Natural

##### 3.1.1 Fontes e composição

A matéria orgânica natural (MON) é o termo empregado para descrever a complexa matriz de compostos orgânicos oriundos de fontes naturais que estão presentes em todos os corpos de água (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Ela é uma mistura de constituintes orgânicos ainda não totalmente definidos, compreendendo uma variedade de constituintes, dos compostos orgânicos alifáticos aos aromáticos fortemente coloridos (CRITTENDEN *et al.*, 2012; EDZWALD, 2011; MATILAINEN *et al.*, 2011; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). É constituída de (CRITTENDEN *et al.*, 2012):

- Matéria proveniente de material biológico – que seria composta principalmente por quatro classes fundamentais de substâncias orgânicas: carboidratos, aminoácidos, lipídios e ácidos nucleicos;
- Produtos de reações químicas bióticas e abióticas entre componentes inorgânicos da água e MON ou entre diferentes moléculas de MON.

Ela é encontrada em todas as fontes de águas superficiais, subterrâneas e do solo (MATILAINEN *et al.*, 2011; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Ainda ela pode divergir consideravelmente de um corpo de água a outro como resultado das condições hidrológicas, solo local e clima (CRITTENDEN *et al.*, 2012; EDZWALD, 2011). A MON se origina a partir de um corpo de água devido aos seguintes fatores (CRITTENDEN *et al.*, 2012):

- A atividades biológicas – tais como secreções de atividades metabólicas de algas, bactérias, protozoários e de formas de vida superiores;
- Ao declínio de matéria orgânica ocasionada por bactérias;
- A excreções de peixes e de outros organismos aquáticos.

A MON possui uma grande variedade de constituintes químicos e de tamanhos moleculares (SWIETLIK *et al.*, 2004 *apud* MATILAINEN *et al.*, 2011; THURMAN, 1985 *apud* MATILAINEN *et al.*, 2011). Sua composição elementar gira em torno de 45

a 60 por cento de carbono, 4 a 5 por cento de hidrogênio, 35 a 40 por cento de oxigênio e 1 por cento de nitrogênio (THURMAN, 1985 *apud* CRITTENDEN *et al.*, 2012). Com relação às distribuições de pesos moleculares (DPM), as moléculas de MON possuem DPM por volta de 90 por cento entre 500 e 3000 Daltons (Da) (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A MON pode ser classificada quanto a sua fonte e origem, como (EDZWALD, 2011):

- Matéria orgânica autóctone: A matéria orgânica que é produzida dentro de um corpo de água. Para o carbono orgânico particulado (COP), algas são um bom exemplo. Já para o carbono orgânico dissolvido (COD), são exemplos polissacarídeos, aminoácidos, proteínas e outras matérias orgânicas geradas através do metabolismo de algas, macrófitas e de processos de decomposição;
- Matéria orgânica alóctone: A MON que não é formada no corpo de água sob estudo, mas que é originada em outro local e que é transportada até o corpo de água (vinda de escoamentos da bacia hidrográfica e da lavagem de corpos de água a montante – tais como, pântanos, banhados e reservatórios). O COD relacionado a ela é constituído de matéria húmica aquática e de outros constituintes orgânicos.

A MON presente nas águas é composta por compostos hidrofóbicos e hidrofílicos (MATILAINEN *et al.*, 2011). A parte hidrofóbica consiste principalmente de ácidos húmicos (AH) e de ácidos fúlvicos (AF) (descritos os dois como substâncias húmicas – SHs) e é rica em carbono aromático, ligações duplas conjugadas e estruturas fenólicas. Já a fração hidrofílica é constituída principalmente de carbonos alifáticos e de compostos nitrogenados, tais como proteínas, carboidratos, aminoácidos, açúcares e ácidos carboxílicos (MATILAINEN *et al.*, 2011; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

A MON pode ser separada em duas frações: as substâncias húmicas e as substâncias não húmicas (EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006). Compostos orgânicos específicos podem ser identificados em substâncias não húmicas. Esses constituintes podem ser subprodutos simples de plantas e metabólitos (tais como fenóis, taninos, polissacarídeos e açúcares, carboidratos, aminoácidos, proteínas e ácidos graxos) e são menores em peso molecular (PM) que as SHs. A maioria das substâncias

não húmicas são alifáticas, algumas sendo bases, outras ácidos e outras neutras (EDZWALD, 2011).

Já a MON que ocorre em corpos de água e que decorre de reações de decomposição da matéria de animais e plantas que se verifica na bacia hidrográfica, gerando como consequência uma matéria orgânica residual, é atribuída às substâncias húmicas (EDZWALD, 2011).

Por definição, podem-se conceituar substâncias húmicas aquáticas como: “heterogêneas, amarelas a pretas, materiais orgânicos que incluem a maioria da matéria orgânica dissolvida que ocorre naturalmente na água” (APHA; AWWA; WEF, 2012). A MON aquática é usualmente dominada pelas SHs, que são produzidas a partir de atividades biológicas, dentro e em torno de uma fonte de água (CROUE *et al.*, 1999 *apud* BLACK; BE´RUBE´, 2014). Em muitos abastecimentos de água, ela é a fração predominante da MON, usualmente representando mais da metade do conteúdo de carbono orgânico total (COT) presente na água (EDZWALD, 2011; THURMAN, 1985 *apud* MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Elas são misturas e podem ser tomadas como polieletrólitos aniônicos naturais, com carga aniônica a valores de pH maiores do que 4 (DUAN; GREGORY, 2003; APHA; AWWA; WEF, 2012).

As SHs aquáticas têm sido classificadas em três frações com base na sua solubilidade em água (APHA; AWWA; WEF, 2012):

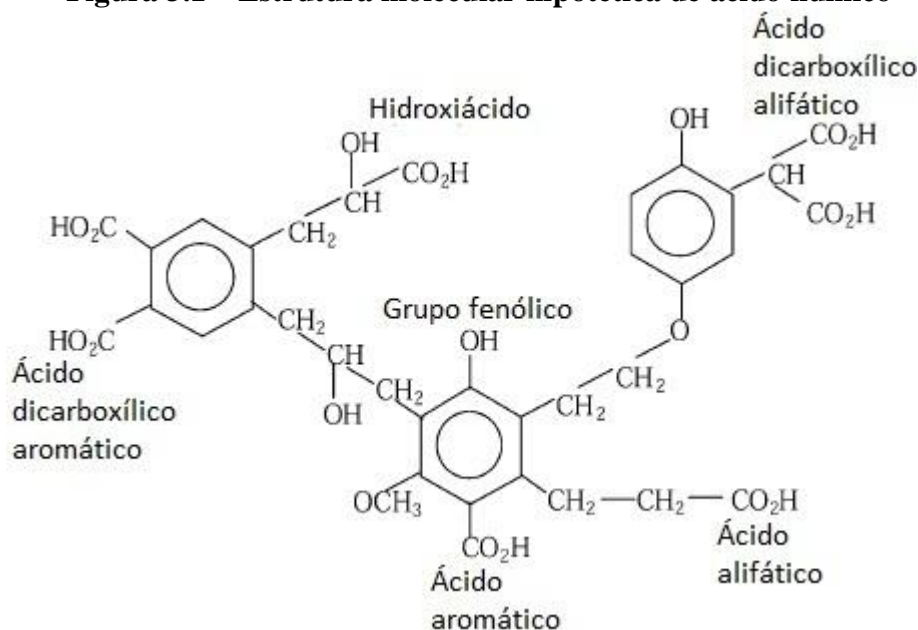
- Humina – a fração a qual não é solúvel em água a qualquer valor de pH;
- Ácido húmico – a fração que não é solúvel sob condições ácidas ( $\text{pH} < 2$ ), mas se torna solúvel a pHs mais elevados;
- Ácido fúlvico – a fração que é solúvel a qualquer condição de pH.

Entre as substâncias húmicas, os ácidos húmicos e fúlvicos são de particular interesse. Esses ácidos são recalcitrantes na natureza e possuem uma variedade de PMs (EDZWALD, 2011). As características estruturais dos AH e AF podem ser semelhantes, mas essas duas frações divergem notavelmente em peso molecular e na composição de seus grupos funcionais. O PM dos AH chega até 200.000 g/mol, ao passo que o PM dos AF situa-se entre 200 a 1000 g/mol (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Com relação à

composição de seus grupos funcionais, esses ácidos possuem composições parecidas de C, H e O, de em torno de 50, 5 e 40 por cento. No entanto, os AH possuem um maior conteúdo de N que os AF (por volta de 2 por cento contra 1 por cento dos AF). Ainda, os AH são mais aromáticos do que os AF (EDZWALD, 2011).

Uma estrutura molecular hipotética de ácido húmico é apresentada na Figura 3.1.

**Figura 3.1 – Estrutura molecular hipotética de ácido húmico**



Fonte: adaptado de DUAN e GREGORY, 2003

Nessa estrutura, importantes grupos funcionais dos AH são demonstrados, tais como grupos fenólicos e carboxílicos e uma estrutura de anéis aromáticos condensada aleatoriamente (DUAN; GREGORY, 2003).

### 3.1.2 Problemas associados à presença de MON para o tratamento da água para consumo humano

A MON ocasiona problemas ao tratamento de água, entre os quais (EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006; JUHNA; MELIN, 2006):

- afeta propriedades organolépticas da água (como odor, sabor e cor);
- reage com a maioria dos desinfetantes empregados no tratamento de água, atenuando, dessa forma, o seu poder de desinfecção;
- influencia na demanda de desinfetante e no processo de desinfecção, operação e manutenção;

- produz subprodutos de desinfecção (SPDs) de diversos tipos;
- afeta a estabilidade e a remoção de partículas inorgânicas;
- influencia fortemente na demanda de coagulante;
- pode controlar circunstâncias da coagulação e do desempenho da coagulação;
- afeta processos de corrosão;
- afeta a bioestabilidade e o recrescimento biológico em sistemas de distribuição;
- pode aumentar a mobilidade e produzir complexos com a maioria das substâncias químicas encontradas na natureza;
- causa obstrução em membranas;
- pode diminuir a capacidade de adsorção do carvão ativado granular (CAG) e do carvão ativado em pó (CAP) através de bloqueio dos poros;
- pode competir com compostos de odor e gosto por lugares de adsorção em filtros de CAG/CAP.

Ainda, a existência de MON influencia muitos parâmetros e processos da qualidade da água (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Alguns impactos nesses parâmetros e processos estão demonstrados na Tabela 3.1.

A MON é considerada como o maior contribuinte para a formação de subprodutos de desinfecção (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Ela é uma precursora para os SPDs mais comuns, tais como trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs), haloacetoneitrilas e cetonas cloradas. Esses SPDs são gerados a partir da reação do cloro com precursores orgânicos de ocorrência natural, tais como ácidos húmicos e fúlvicos, estruturas aromáticas e substâncias de alto peso molecular (BLACK; BE'RUBE', 2014). Por causa de seu caráter aromático, as frações de AH e AF da MON são consideradas como as principais precursoras de SPDs (EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006).

Historicamente, a importância da MON sobre a água potável era referente a impactos sobre a qualidade estética, com a MON conferindo uma coloração amarelada à água que muitos consideram como imprópria à ingestão. Mais recentemente, a preocupação com relação à MON tem se concentrado na sua habilidade de reagir com cloro e em produzir SPDs (CRITTENDEN *et al.*, 2012).



**Tabela 3.1 – Efeitos da MON em parâmetros e processos da qualidade da água**

<b>Parâmetro</b>	<b>Efeito da MON</b>
<i>Parâmetros de Qualidade da Água</i>	
Cor	MON pode transmitir uma coloração amarelada incompatível à ingestão à água a altas concentrações.
Subprodutos de desinfecção	MON reage com desinfetantes químicos, formando subprodutos de desinfecção. Muitos desses subprodutos têm sido constatados como carcinogênicos ou tendo outros efeitos adversos para a saúde pública.
Metais/compostos orgânicos sintéticos	MON pode complexar com metais e compostos químicos orgânicos hidrofóbicos (tais como pesticidas), tornando-os mais solúveis. Uma vez que esses compostos químicos são solúveis, eles podem ser transportados mais facilmente no meio ambiente aquático e se tornarem mais difíceis de serem removidos durante o tratamento.
<i>Processos de Tratamento da Água</i>	
Desinfecção	MON consome e reage com desinfetantes, sendo que a dose requerida para alcançar a efetiva desinfecção é muito mais elevada do que seria na ausência de MON.
Coagulação	MON consome e reage com coagulantes, sendo que a dose requerida para alcançar a efetiva remoção de turbidez é muito mais elevada do que seria na ausência de MON.
Adsorção	MON adsorve ao carvão ativado, rapidamente esgotando a capacidade de adsorção do carvão. Isotermas de adsorção são muito mais difíceis de prever na presença de MON.
Membranas	MON adsorve a membranas, obstruindo os seus poros e entupindo superfícies, conduzindo a um declínio rápido no fluxo através da membrana.
Distribuição	MON pode ter uma parcela biodegradável, conduzindo à corrosão e ao desenvolvimento de biofilmes em sistemas de distribuição (especialmente quando oxidantes são utilizados durante o tratamento).

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

Mais de 600 diferentes compostos de SPDs já foram identificados na água potável como decorrência de reações entre desinfetantes e MON. Novos compostos têm sido descobertos como resultado de melhorias nas técnicas analíticas (MATILAINEN *et al.*, 2011; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Os mais comuns e abundantes, e entre os primeiros identificados, estão os THMs e os HAAs (MATILAINEN *et al.*, 2011; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; VIEIRA *et al.*, 2012).

Uma proposta para o potencial de formação de trihalometanos (THMFP) e para o potencial de formação de ácidos haloacéticos (HAAFP) por diferentes grupos de MON está apresentada na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2 – Formação de SPDs de diferentes grupos de MON (proposto por BOND *et al.*, 2011)**

Grupo	Espécies húmicas	Ácidos carboxílicos	Aminoácidos	Proteínas	Carboidratos
Abundância do grupo no COD	50–76% do COD	Incerta	2–5% do COD	Variável. 1 mg L <sup>-1</sup> durante a floração de algas	5–50% do COD
THMFP	Principal fonte	Espécies β-carbonila importantes para THMFP e HAAFP	Baixa	Variável	Significativa a pH 8
HAAFP	Principal fonte		Significativa	Incerta	Baixa

Fonte: adaptado de BOND *et al.*, 2011

Nessa proposta da Tabela 3.2 são demonstradas que as espécies húmicas são as principais fontes potenciais de formação de SPDs, tanto para o THMFP quanto para o HAAFP.

### 3.1.3 Processos de remoção da MON no tratamento de água para consumo humano

Muitas tecnologias têm sido sugeridas para a remoção de MON com diferentes graus de sucesso. Entre as diversas tecnologias existentes, os processos mais comuns e economicamente viáveis são a coagulação e a floculação seguidas de sedimentação/flotação e de filtração por areia (MATILAINEN *et al.*, 2011; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; SILLANPÄÄ, 2015).

A MON é conhecida por controlar, em muitas circunstâncias, o processo de coagulação. Para muitas estações de tratamento de água (ETA), a dosagem de coagulante é regulada pela MON e não pela turbidez (EDZWALD, 2011; EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006). O processo de coagulação-floculação é eficaz para a remoção de matérias orgânicas hidrofóbicas de alto peso molecular (APM), tais como os ácidos húmicos, mas mantém-se limitado com relação a compostos hidrofílicos, de tamanhos menores (MATILAINEN *et al.*, 2011; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; SILLANPÄÄ, 2015; TREGUER *et al.*, 2010). Essa preferência pode ser por causa do caráter mais aromático, e, por conseguinte, mais de natureza hidrofóbica do primeiro composto. Além disso, a fração hidrofóbica tem, normalmente, uma carga coloidal específica mais elevada;

frações mais carregadas são mais fáceis de serem removidas durante a coagulação. Dessa forma, depois do processo de coagulação, as frações hidrofílicas e de baixo peso molecular (BPM) dominam a matéria orgânica residual (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015).

Conforme Black e Be´rube´ (2014), os processos de tratamento convencionais (tais como a coagulação) não podem eliminar de forma efetiva toda a MON. Isso possibilita o crescimento indesejável de biofilmes em sistemas de distribuição de água e a formação de SPDs. A melhoria dos processos existentes para a remoção de matéria orgânica dissolvida (MOD), portanto, traria benefícios à qualidade de água (TREGUER *et al.*, 2010).

Outras escolhas de tratamento para a eliminação de MON incluem a coagulação aprimorada e/ou otimizada, a adsorção em carvão ativado, as técnicas de filtração em membranas, a técnica de resina de troca iônica magnética (MIEX<sup>®</sup>), os processos oxidativos avançados (POAs), o biotratamento (também chamado de bioprocesso) e a ozonização (BOND *et al.*, 2011; CRITTENDEN *et al.*, 2012; MATILAINEN *et al.*, 2011; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; SILLANPÄÄ, 2015).

A coagulação aprimorada (termo referido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA – para definir “o processo de obtenção de remoção aprimorada de precursores de SPDs através de tratamento convencional”) é uma técnica aperfeiçoada de coagulação que tem sido indicada como a principal escolha de tratamento para um maior controle da MON e, por conseguinte, da formação de SPDs (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; USEPA, 1999). Ela pode ser empregada para remover quantidades expressivas de MON e é também o processo mais amplamente utilizado para eliminá-la (CRITTENDEN *et al.*, 2012; EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006). Por sua vez, a pós-filtração em membranas é outra técnica muito eficaz para a remoção de matéria orgânica natural. Com relação à técnica de troca iônica magnética, seu uso é limitado pela geração de rejeitos com altas concentrações de sais (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Já os processos biológicos (biotratamento) apresentam um relevante potencial para oxidação de MON, tornando-a indisponível para reações de formação de SPDs (BOND *et al.*, 2011).

Os mecanismos de remoção de MON de alguns desses processos estão apresentados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3 – Mecanismos de remoção de MON por diferentes processos (conforme BOND *et al.*, 2011)**

Processo	Mecanismo(s)
Coagulação	Adsorção para flocos e neutralização de cargas/desestabilização de colóides. Floculação de varredura.
Carvão ativado	Adsorção física reversível por forças não específicas.
Membranas	Exclusão de tamanho, diferentes taxas de difusão através da membrana, por forças eletrostáticas (para membranas carregadas).
Troca iônica	Troca iônica (eletrostática), também adsorção (hidrofóbica) e ligações de hidrogênio.
POAs	Reações de $\bullet\text{OH}$ : transferência de elétrons, abstração de H e adição de OH.
Biotratamento	Degradação microbiana controlada por enzimas e adsorção.
Ozônio	Adição eletrofílica: oxidação e ligação de clivagem. Também reações de radicais OH.

Fonte: adaptado de BOND *et al.*, 2011

As principais vantagens e desvantagens de algumas dessas opções de tratamento e a tratabilidade de alguns grupos de MON pelos processos acima citados são apresentadas nas Tabelas 3.4 e 3.5.

**Tabela 3.4 – Vantagens e desvantagens de métodos de tratamento para a remoção de MON**

Método de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Coagulação	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Custo adequado.</li> <li>• Método convencional com altos níveis de remoção de MON.</li> <li>• Adequado para moléculas grandes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção de lodo.</li> </ul>
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilidade de alta eficiência de remoção de MON.</li> <li>• Disponibilidade dos sistemas para várias vazões e concentrações de poluentes.</li> <li>• Facilidade de implementação.</li> <li>• Remove fração de MON hidrofóbica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer múltiplas regenerações e substituição parcial de adsorvente.</li> <li>• Em alguns casos, adsorvente não é regenerado e precisa ser disposto, causando poluição secundária do meio ambiente.</li> <li>• É necessário pré-tratamento de afluente de sólidos em suspensão.</li> <li>• A eficácia depende da temperatura e do pH.</li> </ul>

**Tabela 3.4 – Vantagens e desvantagens de métodos de tratamento para a remoção de MON (Cont.)**

<b>Método de tratamento</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Tecnologia de membrana	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flocos grandes e fortes formados.</li> <li>• A nanofiltração é eficiente na remoção de aminoácidos pouco carregados e carboidratos.</li> <li>• Potencial para remover a fração baixa de MON.</li> <li>• Pode ser integrado em outros processos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo intensivo de energia.</li> <li>• Estágio adicional de tratamento necessário.</li> </ul>
Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnologia provada.</li> <li>• Altamente eficiente.</li> <li>• Formação muito baixa de SPDs.</li> <li>• Eficácia no tratamento da fração transfílica de MON.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estágio adicional de tratamento necessário.</li> </ul>
POAs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mais baixo consumo de substâncias químicas em alguns POAs.</li> <li>• A completa mineralização de poluente é possível.</li> <li>• As reações são frequentemente rápidas.</li> <li>• Oxidantes não seletivos.</li> <li>• Nocivos para quaisquer microrganismos que possam estar presentes na água.</li> <li>• Podem com frequência serem instalados em estações de tratamento de água existentes.</li> <li>• Oxidação de SPDs.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer a separação fotocatalítica pulverizada da água tratada.</li> <li>• Desempenho inferior para a remoção de MON do que a coagulação a sal férrico.</li> <li>• O peróxido de hidrogênio residual é tóxico.</li> <li>• A eficácia depende do valor de pH.</li> <li>• Requer reagentes adicionais.</li> <li>• Dependente do valor de pH.</li> <li>• Eliminação de radicais.</li> <li>• A irradiação UV é um processo intensivo de alta energia.</li> <li>• A MON recalcitrante é muito pouca removida.</li> <li>• O ozônio é um gás tóxico; uma monitorização de segurança cuidadosa, portanto, é necessária.</li> <li>• A água é corrosiva devido ao poder de oxidação elevado.</li> <li>• Curta duração da exposição ao ozônio.</li> </ul>
Biológico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remove algumas das principais frações de MON que são biologicamente degradáveis.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer uma área relativamente grande.</li> <li>• A biomassa formada é um resíduo que requer disposição.</li> <li>• Requer nutrientes adicionais.</li> <li>• O processo é sensível às condições e variações de concentração.</li> </ul>

Fonte: adaptado de SILLANPÄÄ, 2015

**Tabela 3.5 – Tratabilidade de grupos de MON em diferentes processos de tratamento (proposto por BOND *et al.*, 2011)**

Grupo	Espécies húmicas	Ácidos carboxílicos	Aminoácidos	Proteínas	Carboidratos
Coagulação	***	**	*	*	
Carvão ativado	***	**	**	**	**
Membranas	**	**	***	***	***
Troca iônica	***	***	*	*	
POAs	***	***	***	***	***
Biotratamento	*	**	***	**	**
Ozônio	***	*	*	*	*

\* = baixa, \*\* = média, \*\*\* = alta

Fonte: adaptado de BOND *et al.*, 2011

Embora a técnica de resina de troca iônica magnética (MIEX<sup>®</sup>) possa remover até mesmo parte da MON hidrofílica, nenhuma das alternativas de tratamento acima listadas elimina com êxito todas as frações de MON que há na água bruta (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015).

Com relação à adsorção em carvão ativado granular (CAG), a remoção de MON ocorre, fundamentalmente, por três formas principais (GIBERT *et al.*, 2013):

- Adsorção de MON solúvel;
- Filtração física de partículas de MON;
- Por biodegradação de MON (caso um biofilme ativo se origine nas partículas do CAG).

Em virtude de a MON aquática variar de característica, tanto temporalmente, dentro de uma mesma fonte de água, quanto espacialmente, através de diferentes fontes de água (OWEN; AMY; CHOWDHURY, 1993 *apud* VELTEN *et al.*, 2011), a extensão e a taxa da adsorção de MON em filtros de CAG são difíceis de prever (VELTEN *et al.*, 2011). Já os dois últimos mecanismos de eliminação de MON conduzem, ao longo do tempo, para o entupimento dos filtros de CAG. Isso resulta em uma perda de carga acumulada e na deterioração da qualidade da água filtrada (necessitando que os filtros de CAG realizem retrolavagens periódicas para garantir o seu desempenho a um longo prazo). Ainda com o passar do tempo, a biodegradação surge no CAG como o principal mecanismo responsável pela remoção de COD (GIBERT *et al.*, 2013).

A adsorção de MON em CAG é influenciada pelas seguintes características (GIBERT *et al.*, 2013; VELTEN *et al.*, 2011):

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

Resultados de estudos anteriores supõem que a MON adsorve principalmente em mesoporos e microporos secundários. Para obter uma alta eficiência de eliminação de MON com a adsorção em CAG, deve ser escolhido um CAG com um grande volume de poros e com uma elevada área superficial com larguras de 1–50 nm (VELTEN *et al.*, 2011). Ainda o carvão ativado demonstra um maior coeficiente de adsorção para frações de BPM da MON (TREGUER *et al.*, 2010).

Apesar do emprego de filtros de CAG para a remoção de MON, há ainda muito desconhecimento sobre o comportamento da adsorção de compostos de MON individuais ou de grupo deles. Na prática, a eliminação de MON em filtros de CAG é usualmente verificada a partir de medições de indicadores da presença de MON, tais como COT, COD ou absorção de luz ultravioleta (GIBERT *et al.*, 2013).

## **3.2 Caracterização da matéria orgânica natural**

### *3.2.1 Métodos usados para caracterizar a matéria orgânica natural*

Uma variedade de métodos tem sido usada ao longo dos últimos anos para descrever a natureza da MON. Esses métodos e técnicas têm sido simultaneamente aprimorados (MATILAINEN *et al.*, 2011). Dessa forma, é importante conhecer tanto a concentração e a característica da MON nas águas brutas e finais como nos efluentes das etapas de tratamento individuais (VELTEN *et al.*, 2011).

Um resumo-comparativo da maioria dos métodos empregados para a caracterização e a quantificação da MON e suas vantagens e desvantagens estão apresentados a seguir (Tabela 3.6).

**Tabela 3.6 – Métodos utilizados para caracterizar diferentes características de MON, com seus pontos positivos e negativos**

<b>Método</b>	<b>Características detectadas</b>	<b>Pontos positivos</b>	<b>Pontos negativos</b>
<i>Métodos espectroscópicos</i>			
Fluorescência	Moléculas da amostra são excitadas por irradiação a um certo comprimento de onda e a radiação emitida é medida a um diferente comprimento de onda. Ligações duplas conjugadas e anéis aromáticos, –OH e –NH <sub>2</sub> aumentam a fluorescência, enquanto –COOH diminui. Três principais grupos: triptofano-, húmico- e fúlvico- (como fluoróforos)	Sensibilidade, especificidade, velocidade	Sensível ao ambiente químico, por exemplo, pH
Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)	Medida quantitativa de todos os compostos da amostra que adsorvem luz UV. Ligações múltiplas de C=C conjugadas, carbono aromático, –COOH e –OH aumentam a adsorção	Simple e rápido, instrumentação não tão sofisticada	Nem todos os compostos de MON podem ser detectados. Adsorção específica de comprimento de onda. Baixa estimativa de compostos de BPM. Sensível ao ambiente químico, por exemplo, pH e força iônica
Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	Hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, diferentes ligações e grupos funcionais, por exemplo, OH em grupos carboxílicos e alcoólicos	Amostras podem ser medidas tanto em fases líquidas quanto sólidas, instrumentos hoje em dia pequenos, confiáveis e fáceis de usar	Interpretação das análises pode ser difícil por causa da sobreposição de características espectrais devido à complexidade e polifuncionalidade de MON
Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H (RMN de <sup>1</sup> H)	Determina a estrutura com respeito a núcleos de hidrogênio-1 dentro das moléculas de uma substância	Muito sensível. Poderosa ferramenta especialmente junto com RMN de <sup>13</sup> C em análise estrutural	Interpretação de espectro pode ser limitada



**Tabela 3.6 – Métodos utilizados para caracterizar diferentes características de MON, com seus pontos positivos e negativos (Cont.)**

<b>Método</b>	<b>Características detectadas</b>	<b>Pontos positivos</b>	<b>Pontos negativos</b>
Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ (RMN de $^{13}\text{C}$ )	Estruturas carboxílicas de MON, tanto quanto de carbono alifático, o-alquilo de carbono, carbono aromático e de carbono carbonila. Pode ser feito tanto em amostra sólida como líquida	Poderosa ferramenta especialmente junto com RMN de $^1\text{H}$ em análise estrutural	Menos sensível ao carbono que RMN de $^1\text{H}$ para o hidrogênio. Amostras de MON precisam ser isoladas em medições de ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido. Parâmetro sensível
Ressonância magnética nuclear de $^{15}\text{N}$ (RMN de $^{15}\text{N}$ )	Identifica carbonos ligados ao nitrogênio	Visão mais ampla de estrutura de MON	Núcleo bastante insensível, $^{15}\text{N}$ aparece em baixa percentagem no nitrogênio natural
Ressonância magnética nuclear 2-D (RMN 2-D)	Espalha o espectro em duas dimensões e permite a observação de picos cruzados. Ambientes estruturais de, por exemplo, carboxilas em detalhe	Técnicas de RMN multidimensionais podem ser usadas para resolver as contribuições que se sobrepõem fortemente em um experimento de RMN 1 D	Moléculas muito grandes podem não ser detectadas
<i>Métodos cromatográficos</i>			
Cromatografia líquida de alta performance por exclusão de tamanho (HPSEC)	MON fracionada com base de tamanhos moleculares de compostos orgânicos presentes	Rápida, sensível, sem pré-extração necessária, equipamento não muito sofisticado ou caro, mas bastante disponível em laboratórios de pesquisa	Efeitos de carga durante a medição (coluna/MON, eluente/MON), escolha de detector e padrões adequados
Fracionamento de fluxo de campo de escoamento (FIFFF)	Cromatografia como técnica de separação. MON fracionada por tamanho e DPM	Nenhuma fase estacionária	Escolha de padrões adequados
<i>Métodos de espectrometria de massa</i>			
Cromatografia líquida-espectrometria de massa (LC-MS)	Fórmulas químicas de compostos na MON	A ionização por electrospray (ESI) é uma técnica de ionização suave	Dependente das propriedades químicas do analito. Não tão sensível a todas as espécies (por exemplo, com APM). Efeitos de matriz

**Tabela 3.6 – Métodos utilizados para caracterizar diferentes características de MON, com seus pontos positivos e negativos (Cont.)**

<b>Método</b>	<b>Características detectadas</b>	<b>Pontos positivos</b>	<b>Pontos negativos</b>
Espectrometria de massas por ressonância ciclôtrica de íons com transformada de Fourier (FTICR MS)	Espécies moleculares, massas exatas e fórmulas moleculares de compostos na MON	A escala completa de complexidade molecular da MON tem sido revelada. Pode ser combinado com cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) ou com cromatografia líquida de alta performance de fase reversa (RPHPLC)	A interpretação de dados é difícil por causa de complexidade da MON
Cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS)	Propriedades estruturais e moleculares de compostos na MON	Sensível, específico, rápido	Reações térmicas indesejadas. A interpretação de dados é difícil por causa de complexidade da MON
<i>Parâmetros de massa</i>			
Carbono orgânico total (COT)	Conteúdo de carbono orgânico total na água	Fácil de usar, equipamento analítico mais disponível em laboratórios. Pode ser usado como método on-line	Dá apenas informação sobre a quantidade de MON, não qualidade
Carbono orgânico dissolvido (COD)	Carbono orgânico dissolvido na água, depois de filtração através de filtro de 0,45 µm		
Absorbância específica de luz ultravioleta (AEUV)	Alto valor de AEUV > 4 refere-se a compostos hidrofóbicos, aromáticos, enquanto baixo AEUV <3 indica principalmente material hidrofílico	Fácil de determinar, equipamentos analíticos não muito sofisticados	Elevado conteúdo de nitrato em águas de baixo COD pode interferir na medição

Fonte: adaptado de MATILAINEN *et al.*, 2011

Na prática, a MON é geralmente retratada pela medição do carbono orgânico total (COT), do carbono orgânico dissolvido (COD), da absorção de luz ultravioleta (UV<sub>254</sub>) e por demanda química de oxigênio (DQO). A absorbância específica de luz ultravioleta (AEUV) também é um parâmetro substituto importante. Todos esses testes são rápidos e não necessitam de complexos pré-tratamento de amostras (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015). Nesse trabalho serão detalhados alguns parâmetros de massa (como o COD e a absorção de luz ultravioleta), e a técnica de fracionamento rápido, que é a técnica a ser aplicada na metodologia desse trabalho.

### 3.2.2 Avaliação da MON através dos parâmetros carbono orgânico dissolvido e absorção de luz ultravioleta

#### 3.2.2.1 Carbono orgânico total e dissolvido

O carbono orgânico total (COT) e o carbono orgânico dissolvido (COD) são os parâmetros mais adequados para a verificação da remoção de MON em processos de tratamento da água (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015). Nesses processos, a MON é mais usualmente medida empregando o COT como uma medida substituta (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

COT é definido como o conteúdo de carbono orgânico total presente na água (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015). É a concentração total de carbono orgânico existente e é constituído de carbono orgânico particulado (COP) e de COD (EDZWALD, 2011). Segundo o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012) este parâmetro indica “todos os átomos de carbono ligados covalentemente em moléculas orgânicas” (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Quando se trata de estações de tratamento de água, a medição de COT é de grande importância. Em muitas aplicações, a existência de contaminantes orgânicos serve como uma fonte de nutrientes para o crescimento biológico não desejável; pode deteriorar a capacidade de troca-iônica, ou, de outra forma, ser nociva ao processo para o qual a água está sendo empregada. Para águas potáveis em geral, os compostos orgânicos podem reagir com desinfetantes gerando como consequência compostos potencialmente tóxicos ou carcinogênicos (APHA; AWWA; WEF, 2012). Ainda o COT é uma medida útil visto que ele fornece uma avaliação da contaminação orgânica e pode ser correlacionado à quantidade de SPDs que são gerados no decorrer da cloração (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

O Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012) define as seguintes frações de carbono (APHA; AWWA; WEF, 2012):

- Carbono inorgânico – carbonato, bicarbonato e CO<sub>2</sub> dissolvido;
- Carbono orgânico total (COT) – todos os átomos de carbono ligados covalentemente em moléculas orgânicas;

- Carbono orgânico dissolvido (COD) – a fração de COT que passa através de um filtro de diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ ;
- Carbono orgânico suspenso – também referido como carbono orgânico particulado, é a fração de COT retida por um filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ ;
- Carbono orgânico purgável – também referido como carbono orgânico volátil, é a fração de COT removida de uma solução aquosa por extração de gás sob condições especificadas;
- Carbono orgânico não purgável – a fração de COT não removida por extração de gás.

Para definir a extensão do carbono ligado organicamente, as moléculas orgânicas devem ser quebradas e transformadas para uma forma molecular exclusiva, que tenha a possibilidade de ser mensurada quantitativamente. Os métodos de COT empregam altas temperaturas, oxigênio e catalisadores, ou temperaturas mais baixas ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ) junto com o uso de irradiação ultravioleta, oxidantes químicos ou a união desses oxidantes para ser transformado o carbono orgânico em  $\text{CO}_2$ . O  $\text{CO}_2$  pode ser purgado da amostra, seco e deslocado a partir de um suporte de gás para um titulador coulométrico ou para um analisador de infravermelho não dispersivo. Alternadamente, ele pode ser separado da fase líquida da amostra através de uma membrana seletiva a  $\text{CO}_2$  no interior de uma água ultrapura (APHA; AWWA; WEF, 2012).

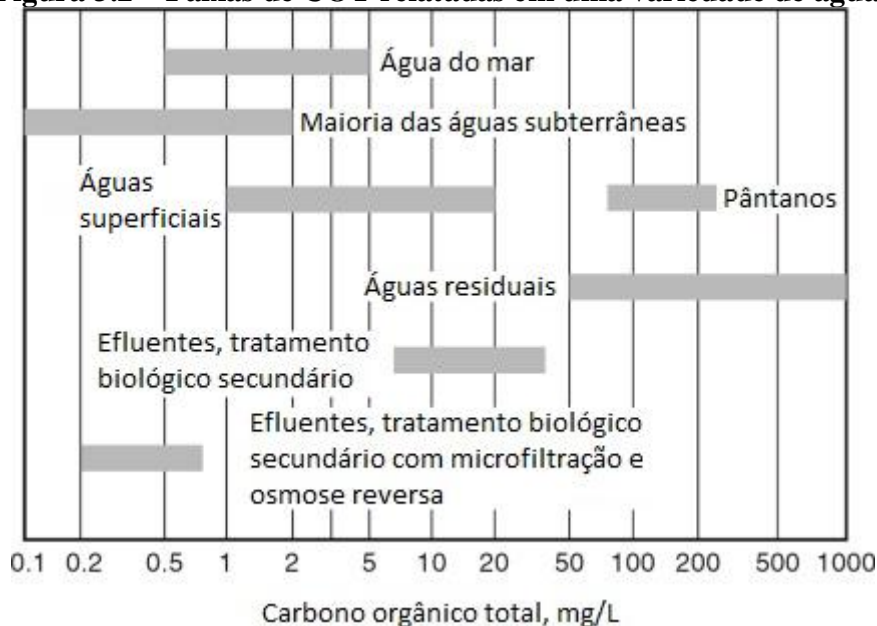
Na maior parte das amostras de água, a fração de carbono inorgânico é várias vezes mais elevada do que a fração de COT. Compensação ou eliminação para interferências de carbono inorgânico necessita de definições tanto do carbono inorgânico quanto do CT para a medição de COT (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Alternativamente, as interferências do carbono inorgânico podem ser atenuadas pela quantificação separada do CT e do carbono inorgânico. O resultado da subtração entre o CT e o carbono inorgânico é o COT (APHA; AWWA; WEF, 2012).

O COT não é igual à concentração de MON, mas é um substituto que fornece uma indicação da sua concentração. A concentração de MON é usualmente o dobro da que possui COT (com base na composição elementar) (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Concentrações características de COT para uma diversidade de águas estão apresentadas na Figura 3.2.

**Figura 3.2 – Faixas de COT relatadas em uma variedade de águas**



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

No gráfico, é visto que as quantidades de COT de águas superficiais ficam usualmente na faixa de 1 a 20 mg/L. Já na maioria das águas subterrâneas essas quantias ficam entre 0,1 e 2 mg/L. Em contrapartida, o grau de COT visto em pântanos pode se situar de 100 a 200 mg/L (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A definição do COD é operacional (CRITTENDEN *et al.*, 2012; EDZWALD, 2011; MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015). Conforme descrito anteriormente, a definição do COD é “a fração de COT que passa através de um filtro de diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ ” (APHA; AWWA; WEF, 2012). O COD é estabelecido como o carbono orgânico medido pelo qual passa o filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Porém, ele poderá não ser a legítima fase dissolvida do carbono orgânico caso alguma matéria orgânica coloidal menor que a magnitude do poro do filtro possa passar através dos filtros. Apesar de algum possível erro na medição do COD, no domínio da água é aceita essa definição operacional para COD (EDZWALD, 2011).

A MON é a fração dominante do carbono orgânico, que acontece a níveis de mg/L, em contraposição as substâncias químicas orgânicas antropogênicas, que ocorrem a quantias de  $\mu\text{g/L}$  ou bem menos. Para rios a montante e para abastecimentos de água protegidos, a MON constitui próxima de 100 por cento do COD. Para abastecimentos

poluídos possuindo, por exemplo, 10 µg/L de substâncias químicas orgânicas antropogênicas, essas substâncias químicas constituirão bem menos do que 1 por cento do COD (EDZWALD, 2011).

O COD se baseia em compostos dissolvidos e macromoléculas com características de colóides (como substâncias húmicas) (EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006).

O COP é definido como o COT menos o COD (EDZWALD, 2011). Ele pode ser atribuído a algas, vírus, bactérias, detritos orgânicos e outras matérias de planta, e por matéria orgânica dentro de flocos (EDZWALD, 2011; EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006). As algas são o principal contribuinte do COP para águas superficiais, sobretudo em reservatórios e lagos (EDZWALD, 2011). O COP contém também algumas partículas inorgânicas incorporadas a MON (EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006). Contudo, o COP de águas superficiais é muito baixo em relação ao COT, geralmente constitui-se em uma porcentagem mínima (menos para lagos eutróficos). Em síntese, o COD constitui de 90 a 99 por cento do COT presente em águas superficiais utilizadas para água potável. Para águas subterrâneas, o COP é quase igual a zero. Dessa forma, o COD é basicamente idêntico ao COT (EDZWALD, 2011).

### 3.2.2.2 Absorção de luz ultravioleta

As substâncias orgânicas absorvem luz ultravioleta (UV), que é a luz que vai além do espectro visível do término do violeta (< 400 nm) (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Em razão de alguns constituintes orgânicos fortemente absorvidos por radiação UV geralmente presentes na água e nas águas residuais (tais como SHs, diversos compostos aromáticos, lignina e tanino), a absorção de UV é uma medida substituta útil para tais substâncias em águas doces, salgadas e residuais. Boas correlações podem existir entre a absorção de UV e a cor, o conteúdo de carbono orgânico, os precursores de THMs, e outros SPDs (APHA; AWWA; WEF, 2012).

A absorção de UV tem sido historicamente mensurada a 253,7 nm (comumente arredondada a 254 nm), mas é arbitrária a escolha do seu tamanho de comprimento de onda (APHA; AWWA; WEF, 2012). Algumas vezes, a mensuração da absorção de UV

a um comprimento de onda de 285 nm também tem sido utilizada (CRITTENDEN *et al.*, 2012). A faixa de comprimento de onda entre 245 e 285 nm é considerada o intervalo germicida ótimo para a inativação de microrganismos durante a desinfecção, conforme Benjamin e Lawler (2013), Daniel (2001), Davis e Masten (2016) e Pandit e Kumar (2013).

Tal como o COT e o COD, a absorção de UV<sub>254</sub> é um substituto para a quantia de MON (CRITTENDEN *et al.*, 2012). A mensuração de UV<sub>254</sub> é rápida, simples (não necessita de amostragem ou de instrumentação on-line) e barata, constituindo-se em um ótimo parâmetro substituto (EDZWALD, 2011).

A amostra é filtrada e a absorção de UV a um comprimento  $\lambda$  de 254 nm é determinada em um espectrofotômetro. Cromóforos (que são estruturas moleculares distintas) dentro de moléculas de MON absorvem a luz UV. Com isso, a relação entre a quantia de MON e a absorção de UV<sub>254</sub> pode diferenciar sazonalmente ou entre diferentes corpos de água em consequência de divergências na constituição de MON. Além disso, a absorção de UV<sub>254</sub> pode não ser representativa da eliminação de MON em uma metodologia de tratamento se essa remove moléculas que possuem cromóforos de maneira distinta das moléculas que não os possuem (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A radiação UV a 254 nm é absorvida por várias moléculas orgânicas e inorgânicas, mais especificamente com compostos orgânicos que possuem uma estrutura aromática ou com compostos orgânicos que possuem ligações duplas C=C conjugadas. Devido às ligações C=C serem regiões que doam elétrons, desinfetantes e oxidantes atacam e quimicamente reagem com esses constituintes, tornando a UV<sub>254</sub> uma particularmente boa substituta e avaliadora da formação de SPDs e de demanda de oxidante (EDZWALD, 2011). Dessa forma, moléculas alifáticas simples não se inclinam a absorber a luz UV, ao passo que o complexo multiaromático (de SHs multiconjugadas) será previsto a absorber a luz UV muito efetivamente (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Com relação à importância da absorção de UV, ela tem sido usada para monitorar efluentes de águas residuais industriais e para investigar a eficácia da coagulação e de outras técnicas de tratamento de água que eliminam compostos orgânicos (APHA; AWWA; WEF, 2012). Também pode ela ser empregada para o

monitoramento de remoções de matéria orgânica através de CAG e por técnicas de membranas, além de ser utilizada para a determinação de dosagens de coagulantes para abastecimentos de água na qual a coagulação é regida por COT (EDZWALD, 2011).

Para abastecimentos de água, os níveis de  $UV_{254}$  da água bruta podem variar entre cerca de  $0,04 \text{ cm}^{-1}$  a  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ , dependendo da quantidade de matéria húmica presente e COT. Em muitos abastecimentos de água a  $UV_{254}$  situa-se na faixa de  $0,07$  a  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  (correspondendo a uma concentração de COT de em torno de 2 a 7 mg/L). O COT é baixo nos processos de coagulação, CAG, membranas de osmose reversa e nanofiltração, e por consequência, os valores de  $UV_{254}$  também são ( $< 0,02 \text{ cm}^{-1}$ ) (EDZWALD, 2011).

Ainda, é sugerido que ETAs definam metas de  $UV_{254}$  de água tratada de  $0,02$  até  $0,035 \text{ cm}^{-1}$ . Essas metas se praticam antes da etapa de desinfecção (onde o cloro e/ou oxidantes podem diminuir a  $UV_{254}$  sem eliminar o COT) (EDZWALD, 2011).

### 3.2.2.3 Absorbância específica de luz ultravioleta

A absorbância específica de luz ultravioleta (AEUV) fornece uma forma simples para caracterizar a natureza de MON e é calculada pela medição de  $UV_{254}$  e COD (EDZWALD, 2011). O Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012) define AEUV como “uma relação de absorção de UV por concentração de carbono orgânico dissolvido” (APHA; AWWA; WEF, 2012). Valores de AEUV são expressos em unidades de  $\text{m}^{-1}$  de absorbância por mg/L de COD (EDZWALD, 2011). A AEUV é calculada pela Equação 3.1 (CRITTENDEN *et al.*, 2012):

$$AEUV = UV_{254}/COD \times 100 \quad (3.1)$$

Onde: AEUV = absorbância específica de luz UV (em L/mg.m);

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

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

Alguns tipos de MON absorvem luz  $UV_{254}$  por unidade de concentração de COD a uma intensidade maior do que outros tipos. Desta forma, a AEUV é uma indicadora da composição de MON da água. Ela também pode fornecer uma indicação de que tipos de compostos orgânicos predominam nos abastecimentos (EDZWALD, 2011). Ainda ela



tem sido utilizada como um roteiro para a tratabilidade de MON em alguns processos e se correlaciona bem com a hidrofobicidade e a aromaticidade do carbono orgânico (Por exemplo: alta hidrofobicidade é relacionada com boa tratabilidade por coagulação) (CRITTENDEN *et al.*, 2012; EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006). Sendo assim, a AEUV pode ser empregada para prever a remoção de carbono orgânico através da coagulação e pode ser utilizada para determinar a tratabilidade de água bruta através da coagulação (EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006).

Na Tabela 3.7 estão demonstradas algumas diretrizes na composição de MON para águas brutas com relação a três faixas de AEUV, também mostrando as remoções de COT esperadas por coagulação para essas três faixas.

**Tabela 3.7 – Caracterização de MON e remoções de COT para valores de AEUV para abastecimentos de água bruta**

AEUV	Composição	Efeitos	Remoções de COT por coagulação
>4	Alta fração de matéria húmica aquática Alto carácter aromático e hidrofóbico Alto PM	Alta absorvância de UV Alta demanda de oxidante e cloro	60–80% O nível mais alto é para águas com elevados COT
2–4	Mistura de matéria húmica e não-húmica aquática Mistura de carácter aromático e alifático Mistura de baixo a alto PM	Média absorvância de UV Média demanda de oxidante e cloro	40–60% O nível mais alto é para águas com elevados COT
<2	Alta fração de matéria não húmica Alto carácter alifático e baixo carácter hidrofóbico Baixo PM	Baixa absorvância de UV Baixa demanda de oxidante e cloro	<20–40% O nível mais alto é para águas com elevados COT

Fonte: adaptado de EDZWALD, 2011

Em abastecimentos de água com elevada AEUV, a MON possui ligações duplas do tipo C=C. Dessa forma, desinfetantes e oxidantes irão atacar e reagir com esses grupos químicos. Assim, os abastecimentos de água com elevada AEUV irão ter uma maior demanda de oxidante, maior demanda de cloro e maior formação de SPDs (EDZWALD, 2011).

Já etapas de tratamento tais como coagulação e adsorção irão preferivelmente eliminar matéria húmica aquática e MON. Como resultado, a AEUV de águas tratadas é

menos elevada que a de águas brutas, com valores geralmente menores que 2 (EDZWALD, 2011).

### 3.2.3 Fracionamento rápido

Diversos métodos de fracionamento químicos e físicos têm sido utilizados para a caracterização da MON (MATILAINEN *et al.*, 2011; VIEIRA *et al.*, 2012). Os mais empregados são o fracionamento (fracionamento de resinas), a ultrafiltração (UF) e a cromatografia de exclusão por tamanho (VIEIRA *et al.*, 2012).

A técnica de fracionamento rápido (um método de fracionamento de resinas) emprega resinas de troca iônica para separar a matéria orgânica em diferentes frações. É uma ferramenta analítica com potencial para auxiliar a operação de estações de tratamento de água a otimizar os processos para a remoção de MON (CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004; MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015; VIEIRA *et al.*, 2012). A técnica pode prover informações significativas sobre a tratabilidade e a composição da MON, por exemplo, no processo de coagulação (EIKEBROKK, 2009). Ainda, o procedimento de fracionamento rápido pode ser utilizado para identificar circunstâncias na qual o tratamento não foi eficaz para a eliminação de COD em virtude de problemas com a operação normal ou por falta de otimização (EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006).

Esse método possui sua versão original por Leenheer e Huffman (1976) e foi proposto e descrito por Chow, Fabris e Drikas (2004) (MATILAINEN *et al.*, 2011; VIEIRA *et al.*, 2012). Ele foi fundamentado no esquema de fracionamento em grande escala descrito por Croue *et al.* (1994) e Bolto *et al.* (1999) para a determinação de quatro frações orgânicas (CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004). Essas frações são baseadas nas suas características e no seu PM (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015). As frações divididas são (AZRAGUE; ØSTERHUS; LEIKNES, 2009; CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004; EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006; EIKEBROKK, 2009; MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015):

- Ácidos muito hidrofóbicos (AMH) – que se constituem de AHs de APM;
- Ácidos levemente hidrofóbicos (ALH) – que representam componentes de AFs também de APM;

- Matérias hidrofílicas carregadas (MHC) – que são relacionadas principalmente a proteínas, aminoácidos e polissacarídeos aniônicos;
- Matérias hidrofílicas neutras (MHN) – que são atribuídas principalmente a carboidratos (polissacarídeos), alcoóis, aldeídos e cetonas.

As frações hidrofóbicas (AMH e ALH) são normalmente relacionadas com elevada reatividade (alto potencial de formação de SPDs) e com boa tratabilidade por coagulação (EIKEBROKK, 2009). Já as frações hidrofílicas (MHC e MHN), de BPM, no entanto, são regularmente indicativas de material derivado biologicamente e podem estar vinculadas com potenciais de entupimento de membranas e com potenciais de formação de biofilmes (EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006; EIKEBROKK, 2009).

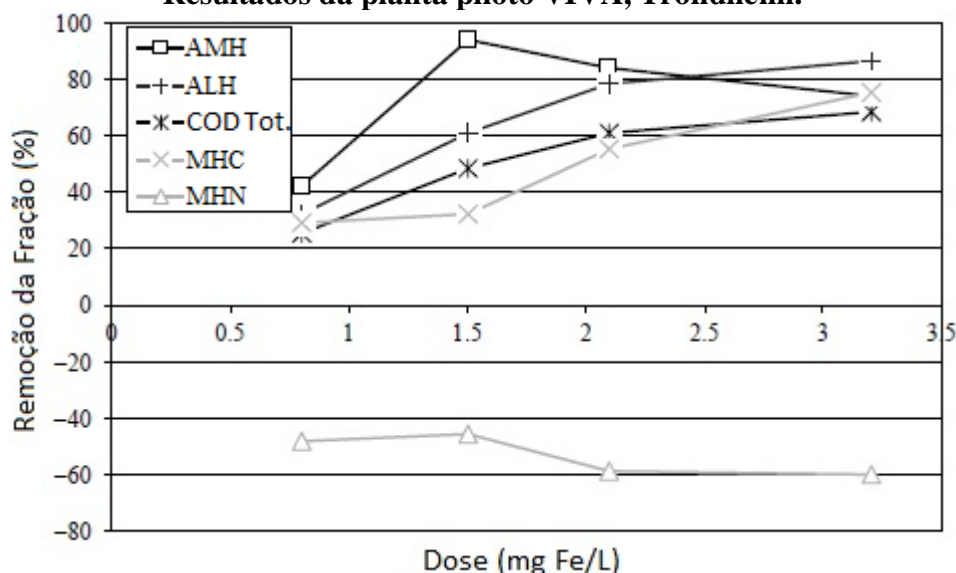
O processo de fracionamento rápido é baseado na adsorção em diferentes resinas adsorventes: DAX-8, XAD-4 e IRA-958 (CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004). Eikebrokk *et al.* (2007) define as frações de AMH, ALH, MHC e MHN quanto a essas resinas adsorventes como:

- AMH: A fração de MON (COD) que é retida, isto é, adsorvida pela resina DAX-8;
- ALH: A fração de MON (COD) que é retida, isto é, adsorvida pela resina XAD-4;
- MHC: A fração de MON (COD) que é retida pela resina de troca aniônica IRA-958;
- MHN: A fração de MON (COD) que passa, isto é, não sorve nas resinas DAX-8, XAD-4 e IRA-958.

Uma série de estudos empregou a técnica do fracionamento rápido para caracterizar a MON (CHOW *et al.*, 2005, 2006; CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004; FABRIS *et al.*, 2008; VIEIRA *et al.*, 2012). Nenhum desses estudos, entretanto, verificou a adsorção em carvão ativado granular (CAG) nas diferentes frações que compõem a MON presente na água. Há estudos que fizeram essa verificação (GIBERT *et al.*, 2013; GUR-REZNIK; KATZ; DOSORET, 2008; KIM; YU, 2007; VELTEN *et al.*, 2011; WEI *et al.*, 2008, 2009), mas se utilizaram de outros métodos para caracterização das frações, como outras técnicas de adsorção em resinas e métodos cromatográficos. O fracionamento rápido, portanto, não foi empregado por esses autores.

A Figura 3.3 demonstra um exemplo presente em Eikebrokk (2009) sobre os efeitos dos níveis de dose de coagulantes sobre a remoção de frações de MON a partir da coagulação.

**Figura 3.3 – Remoção de frações de MON por filtração de coagulação de contato. Resultados da planta piloto VIVA, Trondheim.**



Fonte: adaptado de EIKEBROKK, 2009

Conforme a figura, elevadas proporções de frações de AMH, ALH e MHC puderam ser removidas. A fração de MHN, porém, como pode ser visto, não foi eliminada com sucesso por meio da coagulação. De fato, a remoção desta fração foi negativa. Isto indica fraca tratabilidade e/ou a transformação de outras frações (EIKEBROKK, 2009). Isto em geral está de acordo com Eikebrokk, Juhna, e Østerhus (2006), em que a sequência para favorecer a remoção de COD através da coagulação é usualmente  $AMH > MHC = ALH > MHN$  (Apesar da fração de MHC em boa parte das doses no exemplo tenha sido removida mais do que AMH e ALH).

Ainda que os métodos de fracionamento tenham sido extensivamente utilizados e reconhecidos, desvantagens podem ainda interferir em seus resultados. Estas desvantagens são (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015):

- Adsorção irreversível de constituintes da MON à resina;
- Possíveis alterações físicas ou químicas da MON por causa de índices de pH extremos e modificação no pH no decorrer do fracionamento;
- Efeitos de exclusão por tamanho;
- Contaminação da amostra por componentes da resina.

Condições operacionais variadas no decurso do procedimento do fracionamento também podem interferir nos resultados (MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Reagentes e soluções

Nos procedimentos experimentais desse trabalho foram usados os seguintes reagentes e soluções:

- Água deionizada – para fins diversos;
- Resinas de troca iônica adsorventes: DAX-8 (fornecedor: Supelco – Bellefonte, Pensilvânia), XAD-4 (fornecedor: Supelco – Bellefonte, Pensilvânia), e IRA-958 (fornecedor: Supelco – Bellefonte, Pensilvânia);
- Metanol grau HPLC e acetonitrila grau HPLC – para pré-preparo das resinas de troca iônica;
- Soluções de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) de 0,02 N – para fator de correção de ensaios de alcalinidade;
- Soluções de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de 0,02 N – para ensaios de alcalinidade;
- Soluções de ácido clorídrico (HCl) e de hidróxido de sódio (NaOH) de 0,02 M, 0,1 M e 1 M – para ajustes de pH durante o método do fracionamento rápido.

#### 4.1.2 Vidrarias, frascos e outros materiais

Para os experimentos foram utilizadas as seguintes vidrarias, frascos e materiais:

- Frascos plásticos de 100 mL, 250 mL, 500 mL e 1000 mL – usados para armazenamento de amostras;
- Três colunas de vidro de 20 cm de altura e 13 mm de diâmetro interno, possuindo um volume de  $26,53 \text{ cm}^3$  – para enchimento com as resinas;
- Frascos *Schott*;
- Vidros de relógio;
- Espátulas;
- Máscara respiratória semifacial com filtro químico contra vapores orgânicos;
- Bureta – para ensaios de alcalinidade;
- Suportes universais – para bureta e colunas de vidro;
- Garras para suporte;

- Papel alumínio – para cobrir as colunas de vidro contendo as resinas;
- Béqueres;
- Provetas;
- Pipetas graduadas;
- Pipetas volumétricas;
- Pipetas de *Pasteur*;
- Erlenmeyers;
- Balões volumétricos;
- Funis (cônicos);
- Bombonas para descarte de resíduos;
- Frascos âmbar – para armazenamento de soluções e descarte de resíduos;
- Pissetas;
- Filtros de membrana de nitrocelulose com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ ;
- Aparato para filtração a vácuo;
- Pinças anatômicas – para manipulação dos filtros de nitrocelulose;
- Mangueira flexível de silicone – para uso em bomba peristáltica.

#### 4.1.3 Equipamentos

Para os procedimentos desse trabalho foram empregados os seguintes equipamentos:

- Equipamentos analíticos para análise de parâmetros das amostras de água coletadas: analisador de carbono orgânico total, espectrofotômetro de luz ultravioleta, turbidímetro, colorímetro e pHmetro;
- Bombas de vácuo e peristáltica;
- Balanças analítica e semianalítica;
- Geladeira a 4 °C – para armazenamento dos frascos de amostras;
- Capela de exaustão.

A marca e o modelo dos equipamentos analíticos que foram empregados no estudo estão apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 – Marca e modelo dos equipamentos analíticos empregados no estudo do trabalho**

<b>Equipamento analítico</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Analizador de carbono orgânico total	Shimadzu	TOC-L CPH*
Espectrofotômetro de luz ultravioleta	Pró-Análise	UV-1600
Turbidímetro	Hach	2100N
Colorímetro	Digimed	DM-COR
pHmetro	Digimed	DM-22

\* Com amostrador automático do tipo ASI-L.

A marca e o modelo das bombas que foram usadas no estudo são mostradas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2 – Marca e modelo das bombas usadas no estudo do trabalho**

<b>Bomba</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
De vácuo	Primatec	121
Peristáltica	Masterflex	07554-90

A marca e o modelo das balanças que foram utilizadas estão demonstradas na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 – Marca e modelo das balanças utilizadas no estudo do trabalho**

<b>Balança</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Analítica	Bel Engineering	S2202
Semianalítica	Bel Engineering	Mark M214Ai

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Água de abastecimento utilizada

#### 4.2.1.1 A Estação de Tratamento de Água Moinhos de Vento

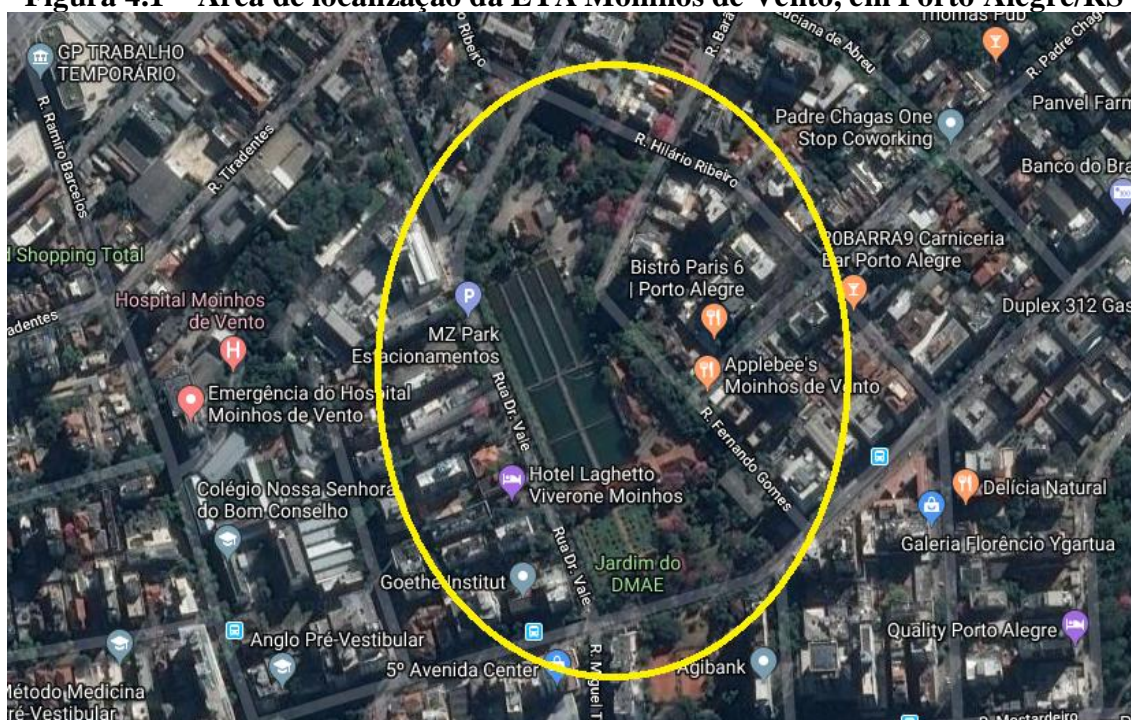
A água utilizada nos ensaios foi coletada na Estação de Tratamento de Água Moinhos de Vento, pertencente ao Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre (DMAE). Essa ETA trata águas do Lago Guaíba por meio de tratamento convencional de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação, alcalinização e utilização eventual de carvão ativado em pó. O uso eventual de carvão ativado em pó acontece normalmente quando as condições de odor e gosto da água não estão adequadas. Junto à captação de água é acrescentado dióxido de cloro para controle do mexilhão dourado. O atual ponto de captação de água bruta da estação está situado no Lago Guaíba, junto ao Canal Navegantes (PMPA, 2013).



O ponto de captação de água bruta da ETA está submetido a uma sequência de riscos ambientais ocasionados a partir da expansão urbana em direção ao norte da cidade, pelo crescimento das práticas portuárias e pelo aumento do número de polos industriais, especialmente no Vale do Rio Gravataí. São muitos os despejos lançados a montante. Além disso, é o Canal Navegantes a rota preferida dos navios no sentido do Polo Petroquímico de Triunfo (PMPA, 2013).

As instalações mais importantes da ETA Moinhos de Vento são floculadores, oito decantadores e doze filtros rápidos de areia (Figura 4.1) (PMPA, 2013).

**Figura 4.1 – Área de localização da ETA Moinhos de Vento, em Porto Alegre/RS**



Fonte: GOOGLE, 2018

Na Figura 4.1, onde está circulado em amarelo, é o local que se encontra a ETA Moinhos de Vento e as suas instalações.

As características do processo de tratamento e as características da Estação de Tratamento de Água Moinhos de Vento estão demonstradas nas Tabelas 4.4 e 4.5.

**Tabela 4.4 – Características do processo de tratamento da ETA Moinhos de Vento**

<b>Características do processo</b>	
Coagulação	Sulfato de alumínio/cloreto de polialumínio (CPA)
Floculação	Fluxo hidráulico
Decantação	Convencional
Filtração	Filtração rápida por gravidade em leito de areia
Desinfecção	Cloro gás, sistema de injeção para intercloração e pós-cloração
Fluoretação	Ácido fluossilícico (sistema de bomba dosadora)
Alcalinização	Hidróxido de sódio
Remoção de Micropoluentes	Carvão ativado em pó, dióxido de cloro

Fonte: adaptado de PMPA, 2013

**Tabela 4.5 – Características da ETA Moinhos de Vento**

<b>Características da Estação de Tratamento de Água (Capacidades nominais de projeto)</b>	
Recalque de Água Bruta	2.000 L/s
Floculação	2.000 L/s
Decantação	2.000 L/s
Filtração	2.000 L/s
Vazão Média 2012	1.237 L/s
Vazão Máxima 2012	1.263 L/s
Reservação da ETA	30.000 m <sup>3</sup>

Fonte: adaptado de PMPA, 2013

#### 4.2.1.2 Filtros pilotos de carvão ativado granular

Na ETA Moinhos de Vento se encontram também instalados dois filtros experimentais pilotos de carvão ativado granular. Esse CAG utilizado é o Carbono 119, feito a partir de casca de coco produzido por Indústrias Químicas Carbomafra S.A., de Curitiba/PR (Figura 4.2). Esses filtros recebem água que passa pelos filtros granulares de areia. Eles foram projetados para receber, cada um, 2,0 L.min<sup>-1</sup>, o que corresponde a uma taxa de aplicação superficial de 160 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia. Cada um desses filtros se encontra dentro de uma coluna feita de acrílico, com altura de 2,40 m e diâmetro de 0,15 m. Essas colunas também possuem quatro pontos de amostragem separados igualmente entre si por 0,35 m, e contêm 0,20 m de material suporte, constituído por cascalho de cinco diferentes granulometrias. Acima das camadas suporte encontra-se 1,0 m de CAG.

**Figura 4.2 – As duas colunas experimentais piloto existentes na ETA Moinhos de Vento**



As características do CAG usado estão apresentadas nas Tabelas 4.6 e 4.7.

**Tabela 4.6 – Caracterização do carvão ativado granular 119 (dados prestados pela Indústrias Químicas Carbomafra S.A., 2012)**

<b>Análises</b>	<b>Especificações</b>	<b>Resultados</b>
Cinzas totais (%)	Máx. 10,0	7,91
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,45 – 0,55	0,47
Granulometria	12 x 25	12 x 25
Número de Iodo (mg I <sub>2</sub> /g CA)	Mín. 850	960
Umidade ao embalar (%)	Max. 10,0	2,54
Dureza (%)	Mín. 90	97

Fonte: adaptado de TEIXEIRA, 2014

**Tabela 4.7 – Características complementares do CAG 119**

Característica		Valor
Nº de Iodo (mg I <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> )		883
Coeficiente de Uniformidade (-)		1,59
Área superficial BET* (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		1.218
Distribuição dos Poros (%)	Microporos Primários (poro < 0,8nm)	54,1
	Microporos Secundários (0,8nm < poro < 2nm)	34,5
	Mesoporos (2nm ≤ poro < 50nm)	8,8
	Macroporos (50nm < poro)	2,6

\* Área superficial Brunauer, Emmett e Teller

Fonte: adaptado de TEIXEIRA, 2014

Em uma dessas colunas pilotos é adicionado continuamente metabissulfito de sódio a partir de um conta-gotas, a fim de remover o biofilme que se forma com o tempo na coluna. A outra coluna não recebe metabissulfito de sódio, possibilitando o crescimento de biofilme.

Essa coluna que recebe metabissulfito de sódio está sendo utilizada em outro estudo que vem sendo realizado na estação. Para fins desse trabalho foi coletado apenas água da coluna que demonstra teoricamente biofilme.

#### 4.2.1.3 Coletas realizadas e pontos de coleta de água

Foram realizadas três coletas. Na Tabela 4.8 são mostradas as datas dessas coletas e as condições do tempo no dia das mesmas e nos dias anteriores.

As amostras de água foram coletadas nos seguintes pontos da Estação Moinhos de Vento:

- A água bruta na entrada da ETA;
- A água da saída dos decantadores;
- A água após passar pelo processo de filtração granular de areia;
- A água após passar pelo filtro com biofilme de CAG.

Assim foram coletadas doze amostras distintas durante as três coletas. Em cada coleta foram tomadas, portanto, quatro amostras. Para a coleta dessas amostras foram utilizados frascos plásticos de 250 mL e 1000 mL. Em cada ponto de amostragem foi coletado, portanto, um volume de 1250 mL.

**Tabela 4.8 – Dias e condições do tempo das coletas realizadas**

Número da coleta	Dia da coleta	Turno	Condições do tempo durante a coleta e nos dias anteriores
1ª coleta	27/07/2016	Manhã	Céu aberto, meio nublado (teve chuva mais ou menos intensa no dia anterior). Tempo meio frio (entre 7 e 14° C) no dia da coleta. Até o dia prévio estava quente (até pelo menos de tarde no dia antecedente à coleta).
2ª coleta	29/08/2016	Manhã	Pancadas de chuva e chuva fraca. No dia anterior estava nublado. Temperatura em torno de 17°C no momento da coleta. Nos últimos dias estava quente (nos dois últimos dias as máximas foram de 33°C e 27°C).
3ª coleta	13/10/2016	Manhã	Chuva fraca e pancadas de chuva (choveu de madrugada e pela manhã). Tempo nublado no dia precedente e nos outros dias antecedentes o céu estava aberto ou nublado. Temperatura entre 19°C e 20°C durante a coleta.

#### 4.2.2 Métodos analíticos

As amostras de água coletadas foram analisadas para os parâmetros descritos na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9 – Resumo dos parâmetros que foram examinados nas amostras de água coletadas**

Parâmetro	Equipamento analítico/forma de determinação	Unidade	Método Analítico <sup>1</sup>
Cor	Colorímetro	mg/L Pt-Co	-
Turbidez	Turbidímetro	NTU <sup>2</sup>	2130 B – Método Nefelométrico
Alcalinidade	Via úmida titulométrica	mg CaCO <sub>3</sub> /L	2320 B – Método Titulométrico
pH	pHmetro	-	4500-H <sup>+</sup> B – Método Eletrométrico
COD	Analisador de carbono orgânico	mg/L	5310 B – Método de Combustão a Alta Temperatura
Absorção de UV ( $\lambda = 254$ nm)	Espectrofotômetro	cm <sup>-1</sup>	5910 B – Método de Absorção no Ultravioleta
AEUV	Divisão de UV <sub>254</sub> com COD x 100	L/mg.m	5910 B – Método de Absorção no Ultravioleta

<sup>1</sup> Referência utilizada nos métodos analíticos: APHA, AWWA e WEF, 2012

<sup>2</sup> Unidade Nefelométrica de Turbidez

Os parâmetros turbidez, pH e alcalinidade eram examinados nos mesmos dias em que as coletas eram efetuadas. Nas análises de alcalinidade era determinado, a cada vez, o fator de correção para o titulante. Essa determinação era feita em triplicata. Nas três coletas realizadas o fator de correção encontrado para ácido sulfúrico foi de 0,94.

O parâmetro cor era medido nos mesmos dias das coletas ou no dia posterior.

Já as análises dos parâmetros de carbono orgânico dissolvido e de absorção de UV ocorriam no máximo até um mês depois das amostras serem coletadas, acontecendo após o término do emprego da técnica do fracionamento rápido.

Na Tabela 4.10 são apresentadas as diferentes datas em que aconteceram as aferições dos parâmetros de COD e de absorção de UV para as distintas coletas realizadas.

**Tabela 4.10 – Dias da medição dos parâmetros de COD e de absorção de UV para as diferentes coletas realizadas**

<b>Número da coleta</b>	<b>Dias da análise de COD</b>	<b>Dias da análise de absorção de UV</b>
1ª coleta (27/07/2016)	16/08/2016	16/08/2016 e 17/08/2016
2ª coleta (29/08/2016)	21/09/2016	21/09/2016
3ª coleta (13/10/2016)	08/11/2016 e 09/11/2016	08/11/2016

As análises dos parâmetros de turbidez, pH, alcalinidade, cor, COD e absorção de UV foram todas efetuadas no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologia (LADETEC) do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Após as análises, foi aplicada análise da variância (ANOVA – fator duplo sem repetição) para identificar possíveis diferenças entre os tratamentos (água bruta, água decantada, filtração granular de areia e filtração em coluna de CAG) e as datas das coletas (27/07/2016, 29/08/2016 e 13/10/2016) para os parâmetros analisados. ANOVA foi realizada em Microsoft Office Excel<sup>®</sup> (2007).

#### 4.2.3 *Fracionamento rápido*

Esse trabalho aplicou a técnica do fracionamento rápido para separar as frações de COD das diferentes amostras de água coletadas. Essa técnica foi empregada conforme a sua descrição na publicação de Chow, Fabris e Drikas (2004) e foi aplicada

no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologia do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS.

O procedimento do fracionamento rápido ocorreu a partir da adsorção de COD em três resinas adsorventes (DAX-8, XAD-4 e IRA-958), resultando em quatro frações: AMH (adsorvida por DAX-8), ALH (adsorvida por XAD-4), MHC (adsorvida por IRA-958) e MHN (que não se adsorve em nenhuma das resinas de troca iônica).

#### 4.2.3.1 Preparo de soluções

Antes da realização da primeira coleta, foram preparadas soluções de ácido clorídrico de 0,02 M, 0,1 M e 1 M e de hidróxido de sódio de 0,02 M, 0,1 M e 1 M para posteriores ajustes de pH durante o fracionamento rápido. Essas soluções foram preparadas a partir de HCl concentrado e de NaOH na forma sólida. Após finalizadas, essas soluções foram armazenadas em armário corta-fogo.

#### 4.2.3.2 Preparo das resinas de troca iônica e preenchimento das colunas

As resinas de troca iônica adsorventes (DAX-8, XAD-4 e IRA-958) eram preparadas antes das coletas de cada conjunto de amostras. Esse preparo era feito a partir de metanol grau HPLC, acetonitrila grau HPLC e água deionizada.

Na Tabela 4.11 são apresentadas as datas em que ocorreram as preparações das resinas para cada coleta efetuada.

**Tabela 4.11 – Dias da preparação das resinas para as diferentes coletas realizadas**

<b>Número da coleta</b>	<b>Dia da preparação das resinas</b>
1ª coleta (27/07/2016)	25/05/2016
2ª coleta (29/08/2016)	18/08/2016
3ª coleta (13/10/2016)	29/09/2016

O seguinte procedimento foi utilizado para o preparo das resinas de troca iônica e preenchimento das colunas de vidro, conforme protocolo descrito em Westphalen e Benetti (2016):

- 1º) Três frascos Schott eram inicialmente identificados e pesados em balança com cada uma das três resinas adsorventes. Os valores pesados eram: XAD 4 = 29,06 g; IRA 958 = 21,13 g e DAX 8 = 19,75 g;
- 2º) Esses frascos Schott identificados após pesados eram transferidos para a capela de exaustão;
- 3º) Na capela de exaustão, com ela ligada, grandes cuidados eram feitos para a manipulação dos reagentes utilizados, se usando como Equipamentos de Proteção Individual (EPI's) máscara respiratória semifacial com filtro químico contra vapores orgânicos, óculos de segurança, luvas de proteção e avental;
- 4º) Eram transferidos então para cada frasco Schott com o uso de provetas 50 mL de acetonitrila e 50 mL de metanol. Tanto o metanol quanto a acetonitrila são muito tóxicos e eram sempre manipulados dentro da capela de exaustão e com o uso dos EPI's necessários;
- 5º) Na capela de exaustão, os frascos Schott eram cuidadosamente rosqueados e agitados até as misturas ficarem homogêneas;
- 6º) Em seguida, com a exaustão sempre ligada, os frascos Schott eram mantidos por pelo menos uma hora dentro da capela de exaustão;
- 7º) Após uma hora a solução sobrenadante dos frascos era descartada dentro da capela em frasco âmbar de descarte (observação: o metanol reage com alguns tipos de plásticos, sendo necessário o seu descarte em algum outro recipiente, como, por exemplo, vidro);
- 8º) Eram transferidos então para cada frasco Schott com o uso de provetas 100 mL de água deionizada (ainda era necessário o emprego dos EPI's como máscara respiratória e da capela de exaustão);
- 9º) Na capela de exaustão, os frascos Schott eram cuidadosamente rosqueados e agitados até as misturas ficarem homogêneas;
- 10º) Em seguida, com a exaustão sempre ligada, os frascos Schott eram mantidos por pelo menos uma hora dentro da capela de exaustão;
- 11º) Após uma hora a solução sobrenadante dos frascos era descartada dentro da capela em frasco âmbar de descarte;
- 12º) As resinas umedecidas a seguir eram colocadas em três vidros de relógio, sendo mais uma vez pesadas em balança, nos seguintes pesos: XAD 4 = 27,06 g; IRA 958 = 19,13 g e DAX 8 = 17,75 g;



- 13º) Com cada coluna de vidro identificada com um nome de resina diferente, as resinas eram transferidas para dentro delas. Essa adição era feita através de espátula concomitantemente com o emprego de pisseta com água deionizada;
- 14º) Com a torneira da coluna semiaberta, de modo que apenas uma pequena quantidade de água saísse da coluna, era usado um béquer para coletar a água efluente da coluna. Essa água era descartada em seguida;
- 15º) Durante a adição das resinas as colunas, uma lâmina de água de cerca de 2 cm era mantida normalmente acima do nível das resinas;
- 16º) As resinas eram preenchidas dentro das colunas até uma altura final de 11,3 cm;
- 17º) Após o término do enchimento das colunas era mantida uma lâmina de água maior que 2 cm acima do nível das resinas. A torneira da coluna de vidro era, portanto, fechada;
- 18º) No final, a entrada da coluna de vidro era coberta com papel alumínio para protegê-la contra gases, poeiras e insetos.

#### 4.2.3.3 Filtragem das amostras

Posteriormente as coletas e as análises dos parâmetros de pH, turbidez, alcalinidade e cor, as amostras eram filtradas através de filtração simples e/ou a vácuo, antes de serem encaminhadas para o fracionamento rápido.

Na Tabela 4.12 são mostradas as amostras que tiveram filtração simples e as que receberam filtração a vácuo. Os volumes filtrados de amostras para as duas filtrações eram sempre de 600 mL.

**Tabela 4.12 – Tipos de filtrações por amostra**

<b>Tipo de amostra</b>	<b>Filtração simples</b>	<b>Filtração a vácuo</b>
Filtro de carvão ativado	Ausente	Presente
Filtro de areia	Ausente	Presente
Água decantada	Presente	Presente
Água bruta	Presente	Presente

As filtrações a vácuo eram precedidas pela filtração simples, quando presente. As filtrações simples ocorriam a partir do uso de béquer de 2000 mL e funil. Para separar a quantidade de amostra a ser filtrada eram utilizadas anteriormente provetas de 1000 mL.

As filtrações a vácuo eram realizadas em filtros de membrana de nitrocelulose com diâmetro de 0,45 µm. Essas filtrações ocorriam em aparato para filtração a vácuo e com o uso de bomba de vácuo.

As filtrações simples e a vácuo eram feitas em série, começando pela amostra teoricamente mais limpa (filtro de carvão ativado) até chegar na amostra que apresentava valores de parâmetros mais elevados (água bruta).

Após filtradas, as diferentes amostras (filtro de carvão ativado, filtro de areia, água decantada e água bruta) eram acondicionadas em frascos plásticos devidamente identificados e armazenadas a 4 °C na geladeira, antes de serem submetidas, em outro dia, ao fracionamento rápido.

#### 4.2.3.4 Montagem do aparato empregado para o fracionamento rápido

O aparato utilizado no fracionamento rápido era constituído de:

- Coluna de vidro possuindo a resina preparada e empacotada;
- Suporte universal;
- Garra para suporte;
- Bomba peristáltica – para aplicar vazão à coluna de vidro;
- Mangueira flexível de silicone – para direcionar a amostra até a coluna com as resinas;
- Béqueres;
- Provetas de 10 mL – para a medição das vazões saindo da coluna de vidro;
- Provetas de 50 mL – para descarte do primeiro volume de leito (VL);
- Pissetas com água deionizada.

A Figura 4.3 ilustra como era a montagem do aparato usado para o fracionamento rápido.

**Figura 4.3 – Esquema de fracionamento no aparato usado**



Onde: 1) Coluna de vidro possuindo a resina (no caso a resina XAD-4); 2) Suporte universal sustentando a coluna; 3) Garra para suporte; 4) Bomba peristáltica; 5) Mangueira flexível de silicone; 6) Béqueres; 7) Proveta de 10 mL; 8) Proveta de 50 mL; 9) Pisseta

#### 4.2.3.5 Vazões empregadas e o tempo do fracionamento rápido

Para o procedimento do fracionamento rápido a vazão aplicada às colunas com resinas foi de em torno de  $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , considerando a otimização do procedimento realizado por Chow, Fabris e Drikas (2004). Nesse caso, o tempo de duração do fracionamento rápido (excluindo ajustes de pH e de vazão, além de outros procedimentos necessários) girava em torno de 6 horas e 10 minutos. Durante a passagem das amostras nas colunas faziam-se também medições da água que saía delas.

O tempo total do fracionamento rápido, incluindo ajustes de pH e de vazão e outros procedimentos necessários, era de 9 a 10 horas. Por esse motivo, optou-se por executá-lo de forma completa, para cada amostra, em dois ou três dias, realizando ele na coluna de DAX-8 (coluna mais demorada para se efetuar o fracionamento rápido) em dias separados das colunas de XAD-4 e IRA-958. Às vezes, os fracionamentos nas colunas de XAD-4 e IRA-958 eram aplicados também em dias diferentes.

#### 4.2.3.6 O procedimento do fracionamento rápido

O fracionamento das amostras foi realizado em sequência, passando-se primeiramente pelas colunas a amostra hipoteticamente mais limpa. Essa sequência de amostras foi:

- 1º) Efluente do filtro de carvão ativado;
- 2º) Efluente do filtro de areia;
- 3º) Água decantada;
- 4º) Água bruta.

O fracionamento rápido ocorreu da seguinte forma em cada coluna:

Coluna de DAX-8: A amostra selecionada para o fracionamento no dia, de 600 mL e anteriormente filtrada e armazenada, era retirada pela manhã da geladeira. No começo da tarde, quando ela estava a uma temperatura próxima da ambiente, ela recebia ajuste para pH 2 por meio das soluções preparadas previamente de HCl de 1 M. Uma alíquota de 100 mL dessa amostra com pH corrigido era separada e acondicionada em frasco plástico de 100 mL e armazenada na geladeira a 4 °C, para posterior análise de COD e de absorção de UV. Após, a coluna de DAX-8 recebia ajuste de vazão de 3,0 mL.min<sup>-1</sup>. Os 500 mL restantes de amostra eram encaminhados para essa coluna, sendo descartado o primeiro volume de leito saindo dessa coluna (30 mL). O efluente remanescente (470 mL) era então coletado, e uma subamostra de 100 mL era recolhida e armazenada na geladeira (4 °C) para análise subsequente de COD e de absorção de luz ultravioleta. Os 370 mL remanescentes eram acondicionados em frasco plástico de 500 mL e colocados também na geladeira.

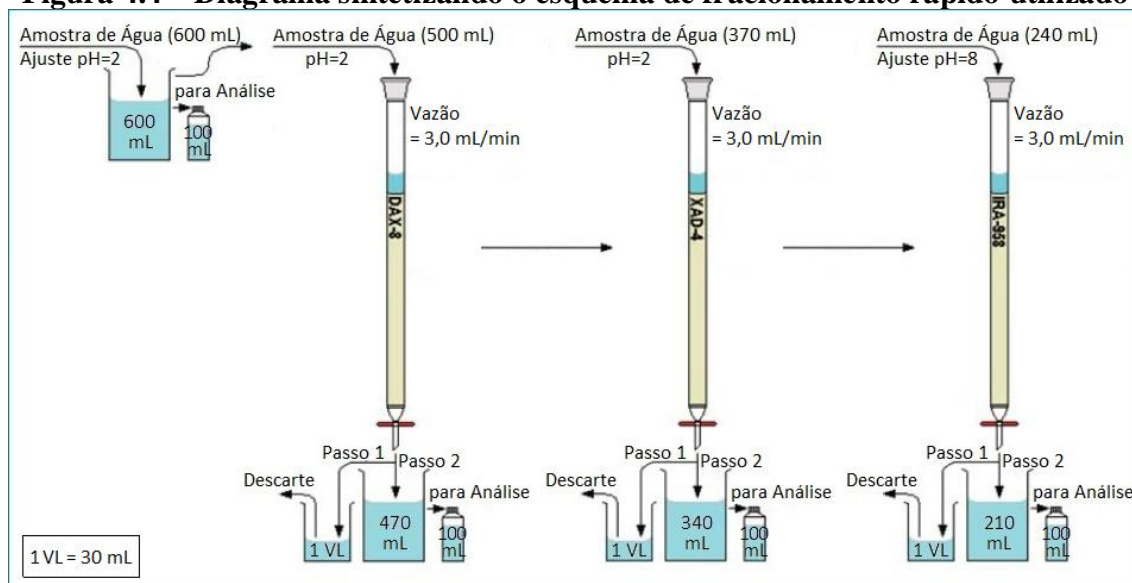
Coluna de XAD-4: A amostra efluente da coluna de DAX-8 (de 370 mL) era retirada pela manhã da geladeira. No final da manhã ou no início da tarde, quando ela estava a uma temperatura próxima da ambiente, era medido o seu pH, para confirmar se ainda o era igual a 2 após passar a coluna de DAX-8. Caso não, ele era corrigido a pH 2 por meio das soluções preparadas de HCl de 1 M e/ou de NaOH de 1 M. A vazão na coluna de XAD-4 era então ajustada a 3,0 mL.min<sup>-1</sup>. E a amostra era passada pela coluna de XAD-4, com o primeiro volume de leito (30 mL) sendo novamente descartado. Após, 100 mL eram novamente amostrados e armazenados na geladeira (por meio de frasco plástico de 100 mL), para análise subsequente de COD e de absorção de

UV. Por último, o efluente restante da coluna de XAD-4 (240 mL) era coletado e encaminhado para a coluna de IRA-958 ou guardado na geladeira (a partir de frasco plástico de 250 mL) para fracionamento em outro dia.

Coluna de IRA-958: A amostra efluente da coluna de XAD-4 (de 240 mL) tinha o seu pH elevado a 8 por meio das soluções preparadas de NaOH de 0,02 M, 0,1 M e 1 M. Eventualmente, era necessário usar também para ajuste as soluções preparadas de HCl de 0,02 M e 0,1 M. A coluna de IRA-958 tinha então a sua vazão ajustada ( $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e o efluente da coluna de XAD-4 com pH corrigido era bombeado até ela, com o primeiro volume de leito (30 mL) sendo mais uma vez descartado. O efluente remanescente era recolhido na saída da coluna e armazenado na geladeira (em frasco plástico) para posterior análise em analisador de carbono orgânico total e em espectrofotômetro de luz UV.

A Figura 4.4 ilustra o procedimento realizado.

**Figura 4.4 – Diagrama sintetizando o esquema de fracionamento rápido utilizado**



Fonte: adaptado de CHOW *et al.*, 2006

#### 4.2.3.7 Análises e cálculos de COD, $UV_{254}$ e AEUV

Em cada coleta, após o término de todos os fracionamentos rápidos de todas as diferentes amostras, as distintas subamostras de 100 mL que foram armazenadas a  $4^\circ\text{C}$  eram então encaminhadas para análise de COD e de absorção de luz ultravioleta.

As análises de COD da primeira coleta aconteceram sem repetições das subamostras. Já as análises de COD da segunda e terceira coletas, em função de algumas subamostras do fracionamento rápido da primeira coleta terem ficado abaixo do limite de detecção para COD, foram analisadas em duplicatas no analisador de carbono orgânico total. As análises de absorção de UV ocorreram sem repetições das subamostras.

COD era aferido pelo analisador de carbono orgânico total através da diferença entre os parâmetros carbono dissolvido e carbono inorgânico (que também eram mensurados pelo equipamento).

Foi ainda calculada em Microsoft Office Excel<sup>®</sup> (2007) a concentração de COD de cada fração da matéria orgânica dissolvida separada pelo fracionamento rápido. Para a estimativa dessas frações foi realizado a subtração da concentração de carbono orgânico dissolvido medido pelo analisador de carbono orgânico total antes e após o contato com cada resina adsorvente. Nas Equações 4.1 a 4.4 são demonstrados os cálculos efetuados:

$$AMH = COD_{\text{amostra original}} - COD_{\text{amostra efluente da coluna de DAX-8}} \quad (4.1)$$

$$ALH = COD_{\text{amostra efluente da coluna de DAX-8}} - COD_{\text{amostra efluente da coluna de XAD-4}} \quad (4.2)$$

$$MHC = COD_{\text{amostra efluente da coluna de XAD-4}} - COD_{\text{amostra efluente da coluna de IRA-958}} \quad (4.3)$$

$$MHN = COD_{\text{amostra efluente da coluna de IRA-958}} \quad (4.4)$$

Já o parâmetro AEUV foi calculado pela divisão dos valores obtidos de UV das amostras originais pelos de COD das amostras originais (Equação 3.1 da Fundamentação Teórica).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Características da água nos processos de tratamento

A seguir se apresenta as características de qualidade da água medidas nos processos de tratamento na ETA Moinhos de Vento.

De acordo com os resultados da ANOVA fator duplo sem repetição, para as análises efetuadas, não foi identificada diferença estatisticamente significativa ( $P=0,767$ ) entre as três coletas (27/07/2016, 29/08/2016 e 13/10/2016), entretanto, foi identificada diferença estatisticamente significativa ( $P=0,017$ ) entre os quatro tratamentos (água bruta, água decantada, filtro de areia e filtro de carvão ativado).

#### 5.1.1 Turbidez

Os resultados das médias, os valores mínimos e valores máximos medidos nas análises de turbidez para as amostras de água bruta, de água decantada, do filtro de areia e do filtro de carvão ativado estão apresentados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1 – Resultados das análises de turbidez das distintas amostras de água**

Turbidez (NTU)	Água bruta	Água decantada	Filtro de areia	Filtro de carvão ativado
Média	57,20	2,73	0,21	0,22
Valor mínimo	36,90	1,46	0,14	0,15
Valor máximo	67,90	4,70	0,36	0,35
Número de amostras	3	3	3	3

Como pode ser observado na Tabela 5.1, o valor da turbidez diminuiu consideravelmente na água decantada em relação à água bruta. Uma parcela adicional da turbidez foi retida no filtro de areia. Os valores de turbidez nos efluentes dos filtros de areia e carvão ativado foram equivalentes. Estes resultados estão de acordo com a teoria que prevê a remoção de coloides nos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração granular (EDZWALD, 2011). A adsorção objetiva a remoção de compostos orgânicos que se encontram dissolvidos na água.

#### 5.1.2 Cor

A Tabela 5.2 mostra os resultados das análises de cor nas diferentes amostras de água (bruta, decantada, filtro de areia e filtro de carvão ativado).

**Tabela 5.2 – Resultados das análises de cor aparente das distintas amostras de água**

Cor (mg/L Pt-Co)	Água bruta	Água decantada	Filtro de areia	Filtro de carvão ativado
Média	79,4	9,6	3,3	2,9
Valor mínimo	50,8	6,3	2,7	2,6
Valor máximo	108	15,4	3,7	3,1
Número de amostras	3	3	3	3

Da mesma forma que a turbidez, houve uma forte redução da cor aparente na água decantada (aproximadamente 88%). A remoção adicional de coloides no filtro de areia resultou na diminuição de cor no filtrado. O efluente do filtro de carvão ativado apresenta cor um pouco inferior ao do filtro de areia, provavelmente devido à adsorção de matéria orgânica dissolvida no carvão.

### 5.1.3 pH

Os resultados das médias, os valores mínimos e máximos obtidos nas análises de pH para as amostras de água estão exibidos na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3 – Resultados das análises de pH das distintas amostras de água**

pH	Água bruta	Água decantada	Filtro de areia	Filtro de carvão ativado
Média	6,98	6,73	6,65	6,63
Valor mínimo	6,89	6,58	6,50	6,41
Valor máximo	7,15	6,93	6,93	7,02
Número de amostras	3	3	3	3

Houve uma pequena redução do pH na água decantada em relação à água bruta. Esta redução é esperada no caso de uso de coagulantes metálicos como sulfato de alumínio e cloreto férrico. No caso da ETA Moinhos de Vento, o coagulante utilizado é o cloreto de polialumínio (CPA), que já se encontra na forma hidrolisada e não deve resultar em mudanças de pH. No entanto, a ETA pratica a intercloração, com adição de cloro na água decantada. Isto pode causar a redução do pH, conforme a Equação 5.1. Os valores nos efluentes dos filtros de areia e carvão ativado foram similares.





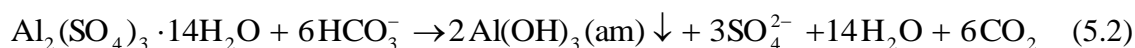
#### 5.1.4 Alcalinidade

A Tabela 5.4 mostra os resultados de alcalinidade nas amostras coletadas nos processos de tratamento da ETA Moinhos de Vento.

**Tabela 5.4 – Resultados das análises de alcalinidade das distintas amostras de água**

Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Água bruta	Água decantada	Filtro de areia	Filtro de carvão ativado
Média	25,8	20,1	17,3	13,8
Valor mínimo	22,6	17,0	15,1	11,3
Valor máximo	29,2	22,6	18,9	16,1
Número de amostras	3	3	3	3

Houve redução de 22% na concentração de alcalinidade da água decantada. O uso de sais metálicos como coagulantes produz íons de hidrogênio que consomem alcalinidade, de acordo com a Equação 5.2.



Na ETA Moinhos de Vento, o coagulante usado (CPA) já se encontra na forma hidrolisada. Neste caso, os ácidos liberados são neutralizados por bases (OH<sup>-</sup>) presentes no CPA, cuja fórmula química genérica é Al<sub>a</sub>(OH)<sub>b</sub>(Cl)<sub>c</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>d</sub>. Mesmo assim, é possível que não haja neutralização de todos os íons H<sup>+</sup> gerados, o que resultaria no consumo de alcalinidade.

Observou-se também na água estudada reduções nas alcalinidades do filtro de areia (17,3 mg CaCO<sub>3</sub>/L) em relação a água decantada e do filtro de carvão ativado (13,8 mg CaCO<sub>3</sub>/L) em relação ao filtro de areia, mas que não foram tão expressivas.

#### 5.1.5 Absorção de luz ultravioleta

A Tabela 5.5 apresenta os valores médios medidos de absorção de luz ultravioleta nas amostras coletados nos processos de tratamento de água.

**Tabela 5.5 – Resultados das análises de absorção de luz ultravioleta ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) das distintas amostras de água**

Absorção de UV ( $\text{cm}^{-1}$ )	Água bruta	Água decantada	Filtro de areia	Filtro de carvão ativado
Média	0,177	0,093	0,080	0,079
Valor mínimo	0,146	0,083	0,072	0,069
Valor máximo	0,211	0,111	0,091	0,094
Número de amostras	3	3	3	3

Observa-se que houve redução de 47% no valor da absorção de UV na água decantada em relação à água bruta. Edzwald (2011) refere que a absorção de  $\text{UV}_{254}$  em águas naturais varia desde  $0,04 \text{ cm}^{-1}$  para baixas concentrações de carbono orgânico total e matéria húmica até  $0,8 \text{ cm}^{-1}$  para águas com teores maiores de matéria orgânica, sendo que a maior parte das águas contém entre  $0,07$  a  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ . A absorção de UV na água do Guaíba que serve a ETA Moinhos de Vento encontra-se nesta faixa. Segundo o autor, estações de tratamento que operam com boas remoções de turbidez e COD atingem  $\text{UV}_{254}$  entre  $0,023$  e  $0,033 \text{ cm}^{-1}$ , mas estes valores não foram atingidos mesmo após a coluna de carvão ativado granular.

#### 5.1.6 Carbono orgânico dissolvido

A Tabela 5.6 apresenta as médias e os valores mínimos e máximos das concentrações de carbono orgânico dissolvido medidas nas amostras de água bruta, decantada e efluentes dos filtros de areia e carvão ativado granular.

**Tabela 5.6 – Resultados das análises de carbono orgânico dissolvido das distintas amostras de água**

COD (mg/L)	Água bruta	Água decantada	Filtro de areia	Filtro de carvão ativado
Média	3,73	2,46	0,76	0,62
Valor mínimo	2,48	1,56	0,39	0,13
Valor máximo	5,37	4,10	1,44	1,48
Número de amostras	3	3	3	3

O carbono orgânico dissolvido, em efluentes de filtros de areia e de carvão ativado, é essencialmente igual ao carbono orgânico total (EDZWALD, 2011). A água bruta entrando na ETA apresentou concentração média de COD de  $3,73 \text{ mg/L}$ . Esta concentração se reduziu para  $2,46 \text{ mg/L}$  na água decantada. O filtro de carvão ativado teve influência na remoção de COD, que passou de  $0,76 \text{ mg/L}$  no efluente do filtro de

areia para 0,62 mg/L no efluente da coluna de CAG (18% de redução). Isto significa que parte do carbono orgânico dissolvido que passou pelo filtro de areia foi adsorvida pelo filtro de CAG.

Chama a atenção o decréscimo na concentração de COD na água efluente do filtro de areia (0,76 mg/L) em relação a água decantada (2,46 mg/L), uma redução de 69%. Em princípio, a filtração não deve mudar a concentração de COD da água uma vez que apenas material particulado coloidal é retido no filtro (SILLANPÄÄ, 2015). Contudo, neste estudo, as reduções foram consideráveis nas três amostras coletadas, em meses diferentes. Na primeira, segunda e terceira coletas, as reduções foram, respectivamente, de 65%, 75% e 74%. Claramente, um processo estava ocorrendo que causava a redução do COD no filtro de areia. Uma hipótese é a intercloração realizada na planta de tratamento. Cloro é adicionado antes da filtração e provavelmente oxida uma parte da matéria orgânica dissolvida presente.

A redução observada de COD no filtro de CAG deveria ocorrer também com relação à absorção de luz ultravioleta, mas isto não ocorreu. A  $UV_{254}$  nos efluentes dos filtros de areia e CAG foram, respectivamente, 0,080 e 0,079. A luz UV a 254 nm é absorvida especialmente por compostos que apresentam estrutura aromática ou que contenham ligações duplas de carbono, que é o caso das substâncias húmicas. Sendo assim, conjectura-se que o carvão ativado granular está adsorvendo outros compostos orgânicos que não sejam as substâncias húmicas. Contudo, a natureza destes compostos não foi determinada neste trabalho.

As concentrações de carbono orgânico dissolvido em água tratada pelos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração apresentam concentrações de COD na faixa de 1,5 a 2,0 mg/L, o que foi alcançado no efluente do filtro de areia (0,76 mg/L).

#### 5.1.7 Absorbância específica de luz ultravioleta

A absorbância específica de luz UV é definida como a razão entre a absorção de  $UV_{254}$  e o carbono orgânico dissolvido (Equação 5.4).

$$AEUV = UV_{254}/COD \times 100 \quad (5.4)$$

Onde: AEUV = absorvância específica de luz UV (em L/mg.m);  
 UV<sub>254</sub> = absorção de luz UV a 254 nm (em cm<sup>-1</sup>);  
 COD = concentração de carbono orgânico dissolvido (em mg/L).

A Tabela 5.7 mostra os valores calculados de AEUV com a Equação 5.4 para as amostras de água coletadas nos diferentes processos da ETA.

**Tabela 5.7 – Resultados dos cálculos de absorvância específica de luz ultravioleta das distintas amostras de água**

AEUV (L/mg.m)	Água bruta	Água decantada	Filtro de areia	Filtro de carvão ativado
Média	5,0	4,3	14,0	30,5
Valor mínimo	3,9	2,7	6,3	6,4
Valor máximo	5,9	5,3	18,5	55,0
Número de amostras	3	3	3	3

Todas as amostras apresentaram valores médios de AEUV maiores do que 4. Isso indicaria, de acordo com a Tabela 3.7 (Fundamentação Teórica), uma alta fração de matéria húmica com caráter aromático e hidrofóbico, além de elevado peso molecular. Esta água teria demandas altas de oxidante e cloro. Para águas com estas características, o processo de coagulação apresentaria uma remoção esperada de COD da ordem de 60-80% (EDZWALD, 2011). A redução de COD na clarificação química (coagulação, floculação e sedimentação) da ETA Moinhos de Vento foi de 34%. Após o filtro de areia, a remoção chegou a 79%.

Contudo, o que é esperado é a redução do AEUV ao longo do tratamento, com valores inferiores a 2 na água tratada. AEUV menor que 2 indica uma água com alta fração de matéria não húmica e baixo caráter hidrofóbico (Tabela 3.7). Observa-se, no presente estudo, que houve uma elevação acentuada nos valores de AEUV nos efluentes dos filtros de areia e carvão ativado, respectivamente, de 14,0 e 30,5.

Uma possível explicação para estes valores não esperados de AEUV pode estar justamente porque os valores encontrados nas análises de COD decresceram mais que os valores obtidos nas análises de absorção de UV para os efluentes dos filtros de areia e carvão ativado. Nas Tabelas 5.5 e 5.6 são mostrados, respectivamente, os valores médios de absorção de UV<sub>254</sub> e concentrações de COD em cada uma das etapas do tratamento da água. Nelas, observa-se que a redução dos valores de absorção de UV entre a água decantada e o filtro de areia foi de 14% enquanto que a redução nas

concentrações de COD foi de 69% (quase cinco vezes maior). Como na Equação 5.4 o  $UV_{254}$  se encontra no numerador e o COD no denominador, se as concentrações de COD decrescerem mais que os valores de  $UV_{254}$ , isto significa que o AEUV aumenta, como ocorreu neste estudo.

## 5.2 Resultados do fracionamento rápido

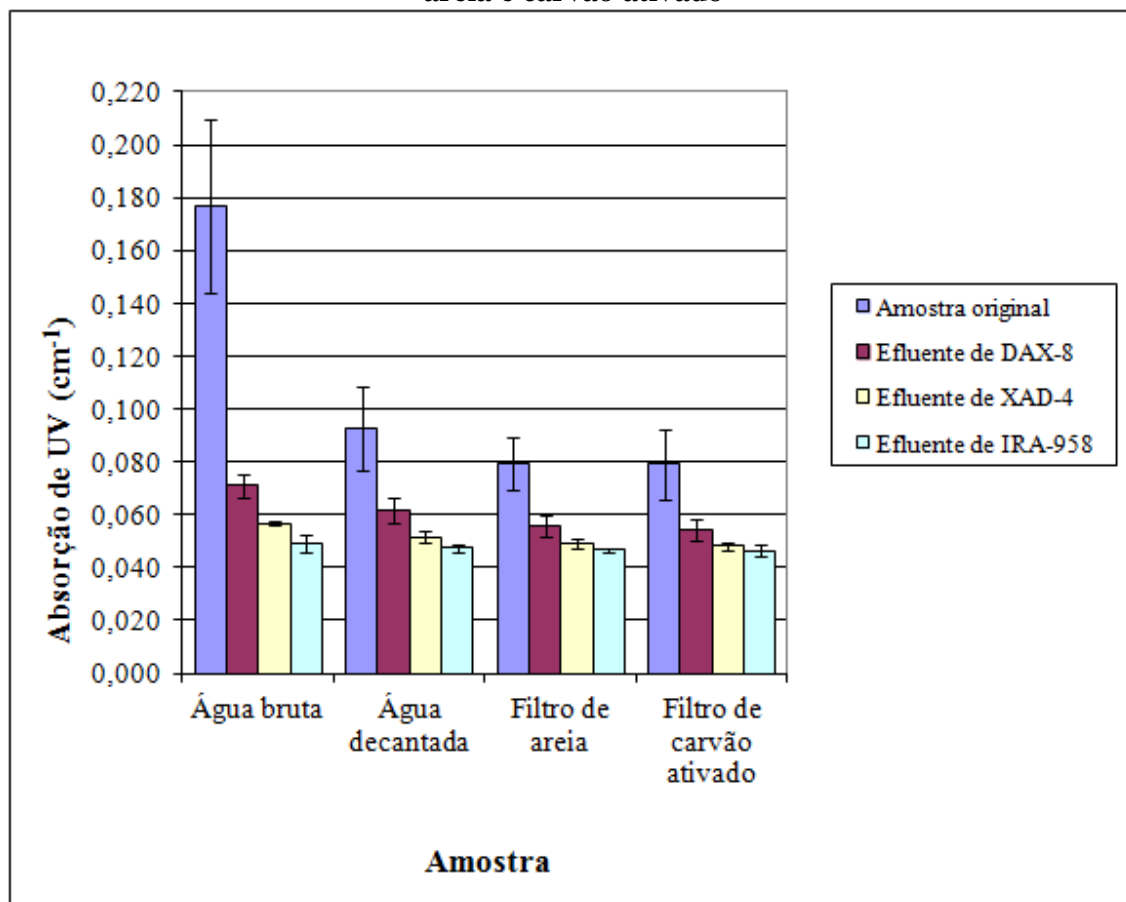
### 5.2.1 Absorção de luz ultravioleta

A Tabela 5.8 mostra os resultados das análises de absorção de luz ultravioleta para as diversas subamostras de água bruta, água decantada, filtro de areia e filtro de carvão ativado antes e após passarem pelo fracionamento rápido. As subamostras são compostas pela amostra original e efluentes das resinas DAX-8, XAD-4 e IRA 958. Na Figura 5.1 estes valores estão apresentados de maneira gráfica.

**Tabela 5.8 – Resultados das análises de absorção de luz ultravioleta nas distintas subamostras de água do fracionamento rápido**

Absorção de UV ( $cm^{-1}$ )	Amostra original	Efluente de DAX-8	Efluente de XAD-4	Efluente de IRA-958
<i>Água bruta</i>				
Média	0,177	0,071	0,057	0,049
Valor mínimo	0,146	0,066	0,056	0,045
Valor máximo	0,211	0,075	0,057	0,051
Número de amostras	3	3	3	3
<i>Água decantada</i>				
Média	0,093	0,062	0,052	0,047
Valor mínimo	0,083	0,059	0,050	0,046
Valor máximo	0,111	0,067	0,054	0,049
Número de amostras	3	3	3	3
<i>Filtro de areia</i>				
Média	0,080	0,056	0,049	0,047
Valor mínimo	0,072	0,052	0,048	0,046
Valor máximo	0,091	0,060	0,051	0,047
Número de amostras	3	3	3	3
<i>Filtro de carvão ativado</i>				
Média	0,079	0,054	0,048	0,046
Valor mínimo	0,069	0,051	0,046	0,044
Valor máximo	0,094	0,059	0,049	0,048
Número de amostras	3	3	3	3

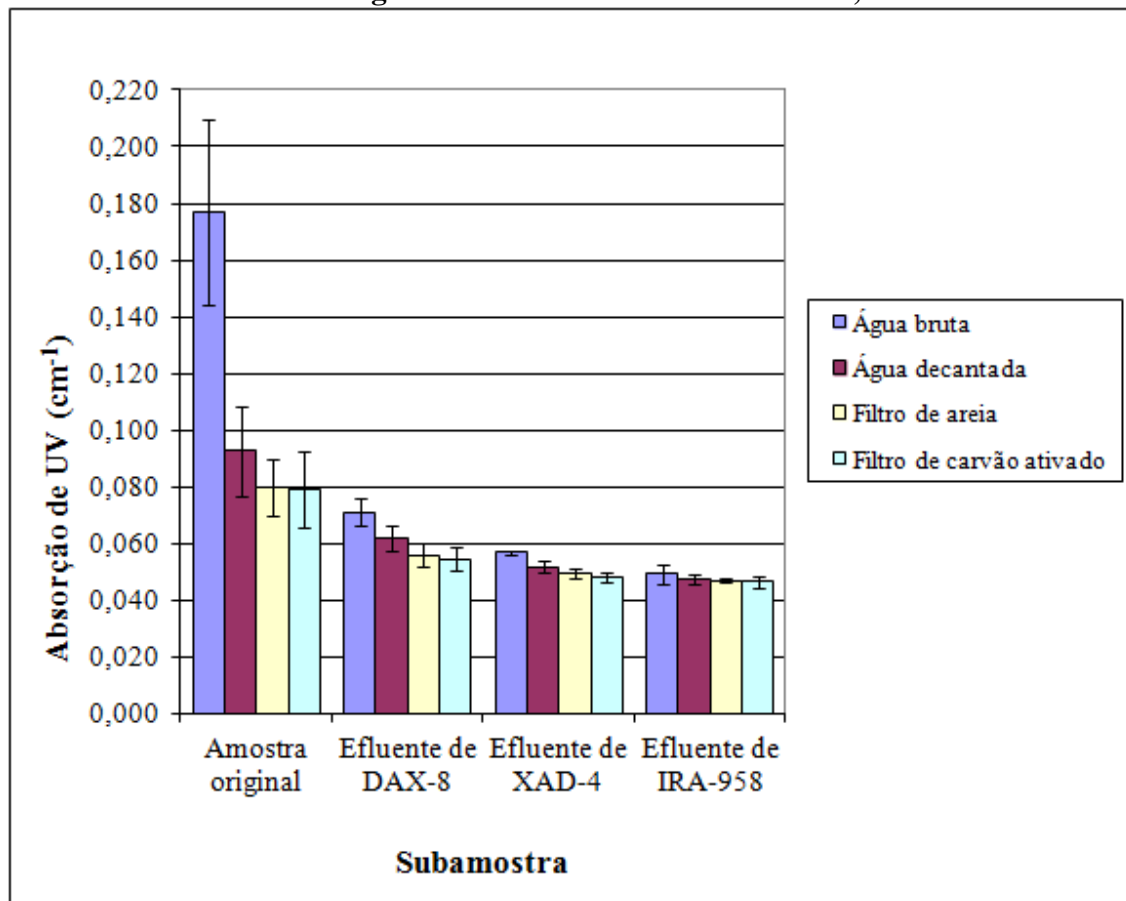
**Figura 5.1 – Médias e desvios padrões da absorção de UV nas subamostras do fracionamento rápido de água bruta, água decantada e efluentes dos filtros de areia e carvão ativado**



Como pode ser constatado na Figura 5.1, as amostras originais (antes do fracionamento) tiveram os maiores valores de absorção de UV. Seus valores foram maiores porque as resinas DAX-8, XAD-4 e IRA-958 separam a matéria orgânica natural no decorrer do fracionamento, diminuindo assim o valor de absorção de UV. Nas subamostras efluentes de DAX-8 houve uma redução dos valores de absorção de UV com relação às amostras originais de 60% (água bruta), 33% (água decantada), 30% (filtro de areia), 32% (filtro de carvão ativado). Isso quer dizer que 60% da amostra de água bruta, 33% da amostra de água decantada, 30% da amostra do filtro de areia e 32% da amostra do filtro de carvão ativado possuem a fração de AMH (ácidos muito hidrofóbicos) de MON. As atenuações da absorção  $UV_{254}$  entre as amostras efluentes de DAX-8, XAD-4 e IRA-958 foram bem menores entre si. Isso significa baixas frações de ALH (ácidos levemente hidrofóbicos) e de MHC (matérias hidrofílicas carregadas), e predomínio da fração de MHN (matérias hidrofílicas neutras). A Figura 5.2 ilustra uma

outra forma de representar os resultados, com os valores de  $UV_{254}$  da água bruta, água decantada, filtro de areia e filtro de CAG e respectivas efluentes do fracionamento.

**Figura 5.2 – Médias e desvios padrões da absorção de UV nas amostras de água coletadas de amostra original e efluentes das resinas DAX-8, XAD-4 e IRA 958**



Há uma grande diferença entre a amostra original da água bruta e da água decantada. Esta diferença, conforme descrito na sequência da Tabela 5.5, está em 47%. Isto significa que a água bruta tem fração importante de AMH. As outras subamostras dos efluentes das resinas tiveram pequenas variações, havendo, assim, predominância da fração de MHN entre elas.

### 5.2.2 Carbono orgânico dissolvido

Neste item, são apresentados os resultados das concentrações de COD medidas nas frações de AMH, ALH, MHC e MHN obtidas no fracionamento. Conforme descrito no Capítulo 4, Materiais e Métodos, as frações de AMH (ácidos muito hidrofóbicos), ALH (ácidos levemente hidrofóbicos), MHC (matérias hidrofílicas carregadas) e MHN (matérias hidrofílicas neutras) foram calculadas através das Equações 4.1 a 4.4.

$$AMH = COD_{\text{amostra original}} - COD_{\text{amostra efluente da coluna de DAX-8}} \quad (4.1)$$

$$ALH = COD_{\text{amostra efluente da coluna de DAX-8}} - COD_{\text{amostra efluente da coluna de XAD-4}} \quad (4.2)$$

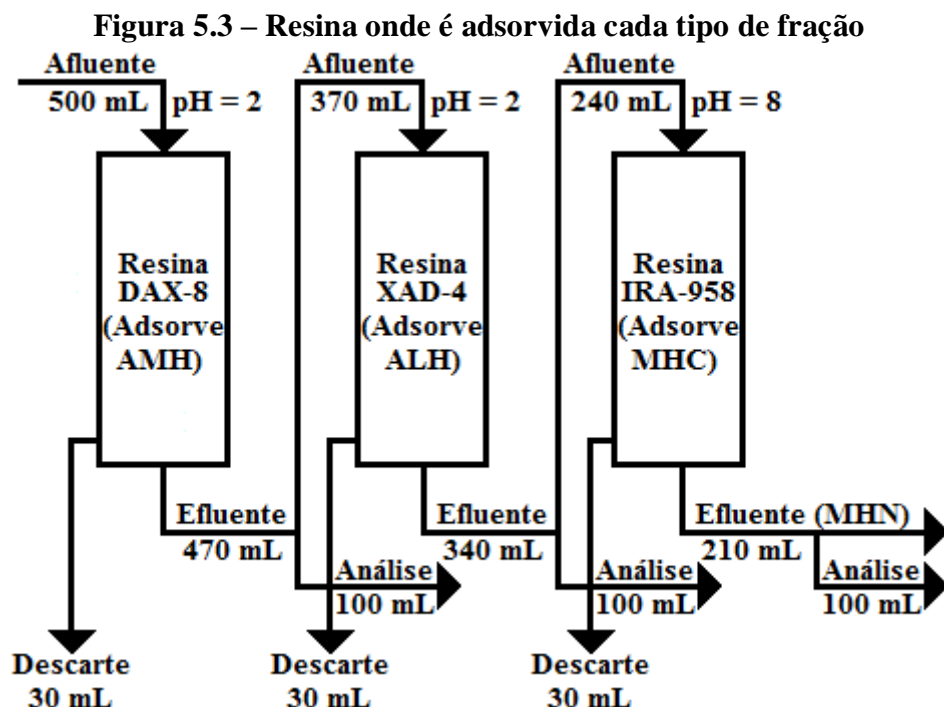
$$MHC = COD_{\text{amostra efluente da coluna de XAD-4}} - COD_{\text{amostra efluente da coluna de IRA-958}} \quad (4.3)$$

$$MHN = COD_{\text{amostra efluente da coluna de IRA-958}} \quad (4.4)$$

A fração de AMH adsorve na resina DAX-8, enquanto ALH e MHC adsorvem, respectivamente nas resinas XAD-4 e IRA-958. A fração de MHN não adsorve em nenhuma das resinas. Exemplos de AMH, ALH, MHC e MHN são, respectivamente, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, proteínas e carboidratos (SILLANPÄÄ, 2015).

Os valores das médias, os valores mínimos e máximos das análises de carbono orgânico dissolvido para as diferentes frações de MON separadas no fracionamento rápido estão expressos na Tabela 5.9.

Ao contrário do observado nas medições de radiação  $UV_{254}$ , houve dificuldades com as análises de COD em algumas frações, conforme descrito a seguir. Para ilustrar a discussão é apresentada a Figura 5.3.





**Tabela 5.9 – Resultados das análises de carbono orgânico dissolvido nas distintas frações de MON separadas no fracionamento rápido**

<b>COD (mg/L)</b>	<b>Água bruta</b>	<b>Água decantada</b>	<b>Filtro de areia</b>	<b>Filtro de carvão ativado</b>
<i>Amostra original/COD total</i>				
Média	3,73	2,46	0,76	0,62
Valor mínimo	2,48	1,56	0,39	0,13
Valor máximo	5,37	4,10	1,44	1,48
Número de amostras	3	3	3	3
<i>AMH</i>				
Média	2,29	1,28	0,68	0,25
Valor mínimo	1,16	0,97	0,39	0,04
Valor máximo	3,71	1,81	1,22	0,46
Número de amostras	3	3	3	3
<i>ALH</i>				
Média	1,29	0,95	0,22	0,22
Valor mínimo	1,19	0,59	0,22	0
Valor máximo	1,40	1,61	0,22	0,44
Número de amostras	3	3	1 <sup>b</sup>	2 <sup>1,a</sup>
<i>MHC</i>				
Média	0,11	0	0	0,08
Valor mínimo	0,07	0	0	0
Valor máximo	0,13	0	0	0,16
Número de amostras	3	3 <sup>3</sup>	1 <sup>1,b</sup>	2 <sup>1,a</sup>
<i>MHN</i>				
Média	0,04	0,23	-	0,21
Valor mínimo	0	0	-	0
Valor máximo	0,12	0,70	-	0,42
Número de amostras	3 <sup>2</sup>	3 <sup>2</sup>	0 <sup>c</sup>	2 <sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Houve uma amostra com valor negativo, sendo considerada igual a zero (ver texto);

<sup>2</sup> Houve duas amostras com valores negativos, sendo consideradas iguais a zero (ver texto);

<sup>3</sup> Houve três amostras com valores negativos, sendo consideradas iguais a zero (ver texto);

<sup>a</sup> Houve uma amostra desconsiderada (ver texto);

<sup>b</sup> Houve duas amostras desconsideradas (ver texto);

<sup>c</sup> Houve três amostras desconsideradas (ver texto).

#### 1º) Água bruta, fração MHN (coletas 2 e 3)

As concentrações efluentes da coluna contendo a resina IRA-958 foram negativas, de acordo com as curvas de calibração. Neste caso, as concentrações de COD foram tomadas como zero. Isto significa que a fração de MHN (matérias hidrofílicas neutras) era zero.

2º) Água decantada, fração MHC (coleta 1)

As concentrações afluente e efluente da coluna com a resina IRA-958 foram virtualmente iguais (0,69 e 0,70, respectivamente). Assim, a fração de MHC (matérias hidrofílicas carregadas) retida na resina foi igual a zero.

3º) Água decantada, frações MHC e MHN (coletas 2 e 3)

As concentrações de COD efluentes da coluna com a resina XAD-4 e IRA-958 foram menores que zero, tendo sido consideradas com o valor zero mg/L COD. Isto significa que todo o COD afluente na coluna com a resina XAD-4 ficou nela retido, sendo constituído por ALH (ácidos levemente hidrofóbicos). Neste caso, as frações de MHC e de MHN foram zero.

4º) Filtro de areia, frações MHC e MHN (coleta 1)

O efluente da coluna com a resina XAD-4 foi negativo, sendo considerado igual a zero. Como o afluente desta coluna tinha concentração de COD igual a 0,22 mg/L, isto significa que todo o COD estava na forma de ALH e foi retido na coluna.

Assim, o afluente a coluna com a resina IRA-958 era zero. Todavia, a concentração de COD no efluente da coluna com esta resina foi de 1,09 mg/L COD, o que não é possível.

Desta forma, para a coleta 1 do filtro de areia, foi considerada a fração de MHC igual a zero e foi desconsiderada a fração de MHN.

5º) Filtro de areia, frações ALH, MHC e MHN (coletas 2 e 3)

Na coleta 2, o COD efluente da coluna com a resina DAX-8 foi negativo. Neste caso, adotou-se a concentração de zero mg/L. Isto significa que todo o COD do afluente (constituído pela amostra original) foi retido na resina DAX-8, ou seja toda a matéria orgânica está na forma de AMH (ácidos muito hidrofóbicos).

O efluente da coluna da resina DAX-8 (concentração de COD igual a zero) foi o afluente da resina XAD-4. Contudo a concentração de COD do efluente da coluna contendo a resina XAD-4, na coleta 2, foi 0,69 mg/L. Neste caso, a resina XAD-4 teria liberado esta concentração de 0,69 mg/L COD, o que não é possível.

Assim, para a coleta 2, foram desconsiderados os resultados do fracionamento para as frações de ALH, MHC e MHN.

O mesmo problema ocorreu na coleta 3. Por isso, os resultados para as frações de ALH, MHC e MHN foram descartados.

6º) Filtro de carvão ativado, frações ALH, MHC e MHN (coleta 2)

A concentração efluente da coluna DAX-8 foi 0,08 mg/L COD. No fracionamento, ele foi o afluente da coluna com a resina XAD-4. Contudo, o efluente da coluna com esta resina foi de 3,59 mg/L COD. Isto não é possível, uma vez que significaria que a coluna estava produzindo COD. Assim, as frações de ALH, MHC e MHN foram desconsideradas.

7º) Filtro de carvão ativado, frações ALH, MHC e MHN (coleta 3)

Os efluentes das colunas contendo as resinas DAX-8, XAD-4 e IRA-958 apresentaram concentrações de COD negativas, sendo consideradas com concentrações iguais a zero mg/L COD. Com isto, toda a matéria orgânica foi retida somente na coluna com a resina DAX-8, que apresentou afluente de 0,25 mg/L COD. Assim, a matéria orgânica dissolvida estava somente como AMH e ALH, MHC e MHN foram tomados como zero.

Observa-se que há limitações nos dados de COD obtidos no fracionamento para várias amostras, principalmente nos filtros de areia e carvão ativado. As limitações encontradas foram de duas naturezas.

1º) Concentrações negativas de COD: isto pode ter ocorrido por falta de sensibilidade do equipamento analisador para concentrações muito baixas (menores que 0,5 mg/L). As curvas de calibração, embora tivessem coeficientes de determinação maiores que 0,98, permitiam a determinação de concentrações negativas.

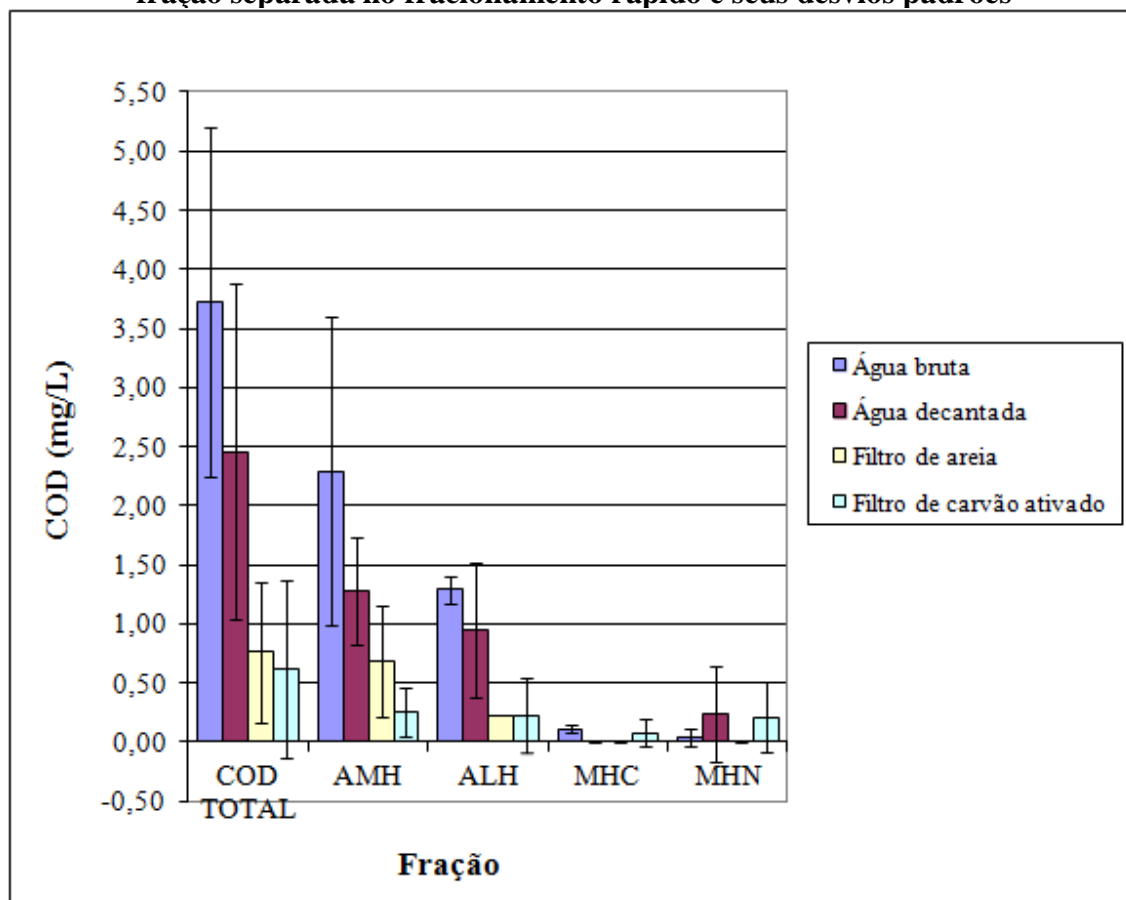
2º) Concentração de COD no efluente da coluna maior que a concentração de COD afluente, o que não é factível. Há duas hipóteses para isto: (i) contaminação das resinas com resíduos dos compostos orgânicos acetonitrila e metanol, usados para o seu preparo. Isto não deveria acontecer porque as resinas foram lavadas, no mínimo, três vezes com água deionizada; (ii) contaminação da amostra por componentes da resina

(MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015). Neste caso, grãos da resina escaparam da coluna e foram coletados juntos com o efluente, aumentando a concentração de COD. As três resinas utilizadas (DAX-8, XAD-4 e IRA-958) contêm matéria orgânica em suas composições. Ressalta-se que este problema ocorreu em 7 das 36 amostras, e nunca com a resina DAX-8.

Outra limitação deste trabalho foi que encontrou-se poucos estudos com a mesma abordagem que ele. Para fins de comparação dos resultados, será citado o estudo de Urbanowska e Kabsch-Korbutowicz (2016), que possui uma abordagem parecida com a deste trabalho.

Na Figura 5.4 estão presentes, considerando as limitações acima descritas, as variações médias do carbono orgânico dissolvido no decurso de cada amostra para cada fração de MON do fracionamento rápido e seus desvios padrões.

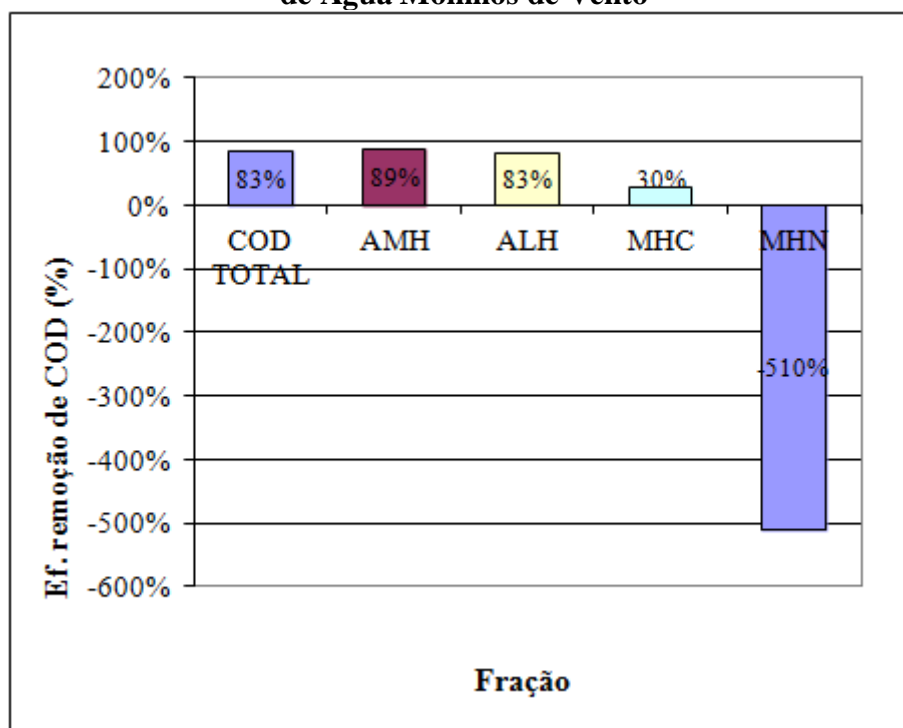
**Figura 5.4 – Variação média do COD no decorrer de cada amostra para cada fração separada no fracionamento rápido e seus desvios padrões**



Podem-se inferir as seguintes conclusões a partir da Figura 5.4:

1º) Para AMH e ALH, os valores médios de COD decresceram durante o tratamento de água. Para AMH, eles reduziram 89% da amostra do filtro de carvão ativado em relação à água bruta; Já para ALH, eles reduziram 83% (Figura 5.5). Esses resultados estão próximos daqueles descritos por Urbanowska e Kabsch-Korbutowicz (2016), que observaram redução de 82% para AMH em todo o processo. Para ALH, os autores mediram redução de 57%, menor, portanto, do encontrado neste trabalho (83%). Já na clarificação química da ETA Moinhos de Vento, as reduções de AMH e ALH foram, respectivamente, 44% e 26% em relação à água bruta. Segundo Eikebrokk, Juhna, e Østerhus (2006), a sequência para favorecer a remoção de COD através da coagulação é usualmente  $AMH > MHC = ALH > MHN$ . No presente estudo, para água clarificada observou-se a seguinte sequência de redução:  $AMH > ALH > MHC$ . Por sua vez, não houve redução de MHN, o que é compatível com o estudo dos autores citados. Constatou-se também um decréscimo de 63% de COD para AMH do filtro de carvão ativado em relação ao filtro de areia.

**Figura 5.5 – Eficiência de remoção de COD e frações do fracionamento rápido após filtro de carvão ativado em relação à água bruta na Estação de Tratamento de Água Moinhos de Vento**



2º) Para a fração de MHC, os valores médios de COD decresceram a zero mg/L na amostra de água decantada. Ela manteve-se próximo a zero no efluente do carvão ativado. Mesmo para água bruta, seu valor foi bastante baixo (0,11 mg/L). Urbanowska e Kabsch-Korbutowicz (2016) observaram redução de 66% para a fração de MHC em todo o tratamento de água. Contudo, estes autores usaram ozonização antes do filtro de carvão ativado, que era biologicamente ativo. Ressalta-se, conforme descrito anteriormente, que houve limitações nas medidas de COD na fração de MHC.

3º) A discussão da fração de MHN foi prejudicada pelos problemas elencados anteriormente. Por exemplo, não foi possível estimar a concentração de COD da fração de MHN no efluente do filtro de areia uma vez que as três amostras foram desconsideradas. As MHN voltaram a aparecer no efluente do filtro de carvão ativado em concentração superior ao da água bruta, mas próximo ao da água decantada (9% de diferença). Urbanowska e Kabsch-Korbutowicz (2016) citam que a fração de MHN é dificilmente removida da água por ser formada por materiais hidrofílicos eletricamente inertes. Por sua vez, Eikebrokk (2009) menciona que as frações de AMH e de ALH podem ser convertidas em MHN durante o tratamento da água.

Na Figura 5.6 observa-se a variação média do carbono orgânico dissolvido no decorrer de cada fração de MON para cada amostra e seus desvios padrões.

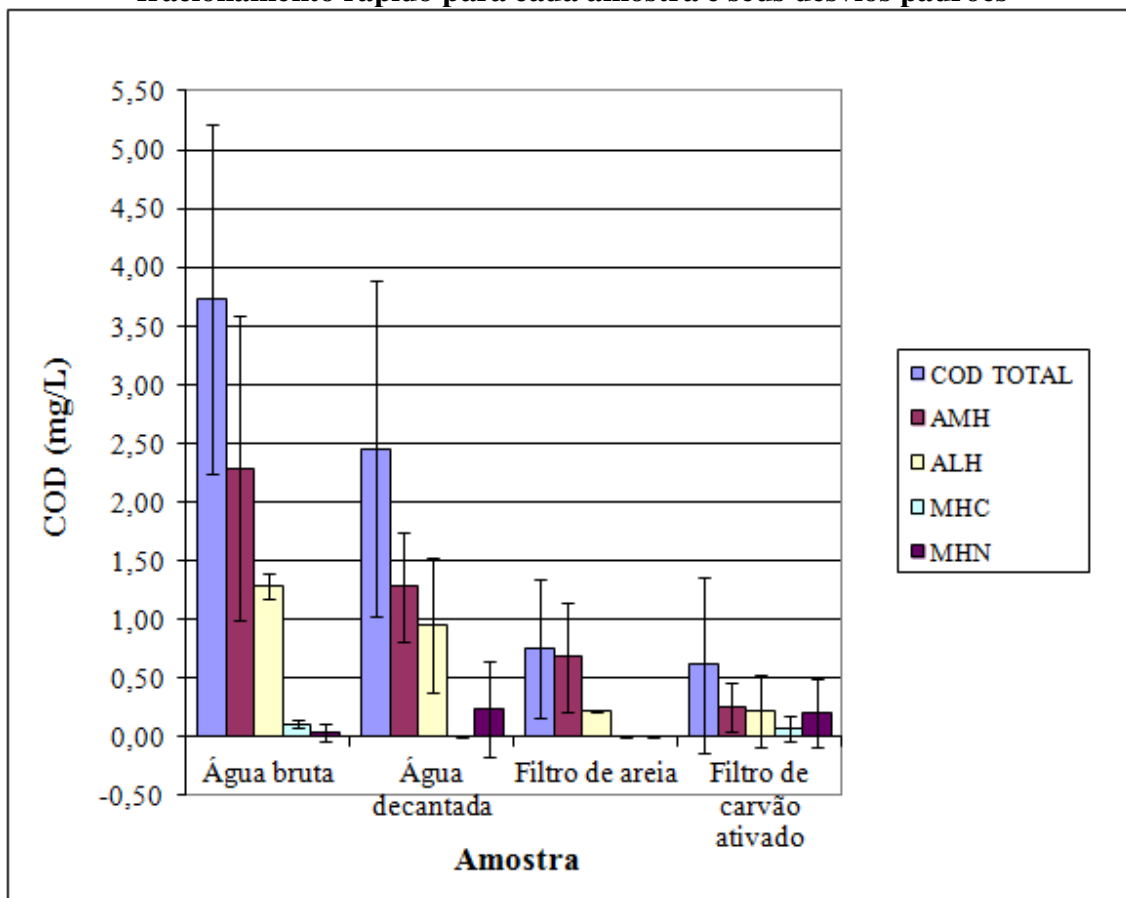
Assim se podem chegar as seguintes conclusões com relação ao COD através da Figura 5.6:

1º) Para a amostra de água bruta, predominaram as frações de AMH e de ALH enquanto que a fração de MHN era a de menor valor médio de COD.

2º) Para a amostra de água decantada, houve declínio de COD comparado à amostra de água bruta das frações de AMH (44%), ALH (26%) e MHC (100%), enquanto que a fração de MHN se elevou. As frações de AMH e de ALH ainda eram as frações dominantes em COD.

3º) Conforme mencionado anteriormente, houve problemas com as medições das frações de ALH (coletas 2 e 3), MHC (coletas 1, 2 e 3) e MHN (coletas 1, 2 e 3) do filtro de areia. A fração de AMH do filtro diminuiu 47% em relação à água decantada (1,28 para 0,68 mg/L COD).

**Figura 5.6 – Variação média do COD no decorrer de cada fração separada no fracionamento rápido para cada amostra e seus desvios padrões**



4º) As frações de ALH, MHC e MHN da coleta 2 do efluente do filtro de carvão ativado foram desconsideradas porque apresentaram concentrações de COD incompatíveis com os afluentes as respectivas colunas de separação. Já na coleta 3, as concentrações de COD das frações de ALH, MHC e MHN foram negativas, sendo consideradas iguais a zero. A fração de AMH no efluente do filtro de CAG reduziu-se 63% em relação ao efluente do filtro de areia, indicando remoção de compostos com maior peso molecular.

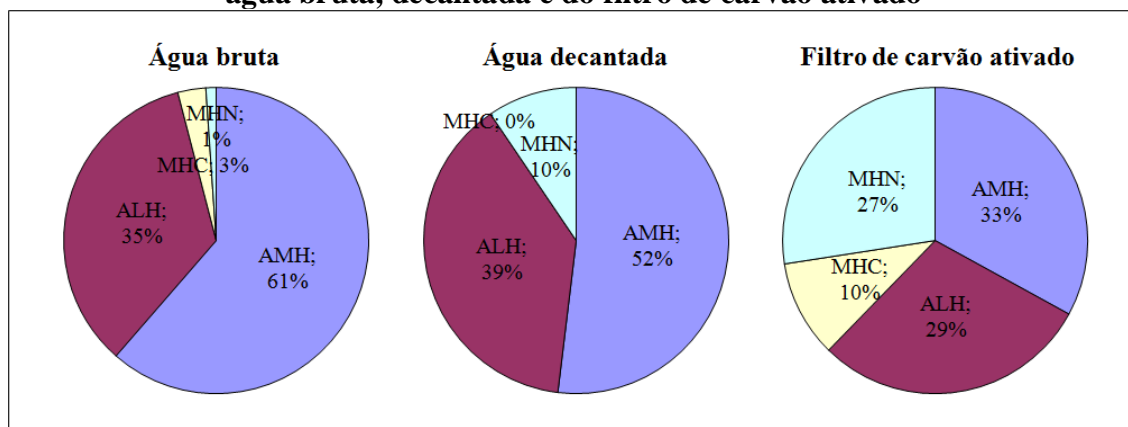
Outra constatação que deve ser feita a partir da Tabela 5.9 e das Figuras 5.4 e 5.6 é que as somas dos valores das frações de AMH, ALH, MHC e MHN nem sempre resultam iguais aos valores médios de COD total, para as amostras de água bruta, água decantada, filtro de areia e filtro de carvão ativado (Tabela 5.10). Isso ocorreu em função das desconsiderações de alguns resultados das frações por apresentarem resultados incompatíveis, além de valores assumidos como zero por terem medições negativas. Interessante, se não fossem feitas tais modificações, essas somas resultariam em valores iguais aos de COD total para todos os tipos distintos de amostras.

**Tabela 5.10 – Comparação dos valores encontrados de COD total e os das somas das frações de AMH, ALH, MHC e MHN para cada tipo de amostra de água – Valores médios e considerando alterações da Tabela 5.9**

Amostra	COD total (mg/L)	AMH + ALH + MHC + MHN (mg/L)	Percentual (%)
Água bruta	3,73	3,73	100,0
Água decantada	2,46	2,46	100,0
Filtro de areia	0,76	0,91	83,6
Filtro de carvão ativado	0,62	0,76	81,3

Usando os dados da Tabela 5.10 (soma AMH + ALH + MHC + MHN), a Figura 5.7 indica a composição das frações de AMH, ALH, MHC e MHN, medidas em COD, na água bruta, decantada e filtro de carvão ativado. Não foi considerado apropriado fazer o gráfico para a amostra do filtro de areia porque todos os três valores da fração de MHN foram desconsiderados, conforme mostrado na Tabela 5.9.

**Figura 5.7 – Composição de cada fração de MON no COD total nas amostras de água bruta, decantada e do filtro de carvão ativado**



Constata-se, na Figura 5.7, que as frações dominantes na água bruta são AMH e ALH, somando 96% da composição de COD total. Esses valores diferem dos encontrados por Urbanowska e Kabsch-Korbutowicz (2016), que mediram 56% na soma AMH e ALH na água bruta. Isso significa a predominância de ácidos húmicos e fúlvicos no ponto de captação de água no Guaíba, conforme outros estudos realizados em outras fontes de captação de água (CHOW; FABRIS; DRIKAS, 2004; EIKEBROKK; JUHNA; ØSTERHUS, 2006; MATILAINEN *et al.*, 2011; SILLANPÄÄ, 2015). Na água decantada, a presença de AMH e de ALH continuou predominante, somando 91% da concentração de COD total. A fração de MHN cresceu



para 10% e a fração de MHC não foi detectada. Após o filtro de carvão ativado, há mais um aumento da proporção de MHN (27%) em relação à água decantada, e um crescimento da proporção de MHC (10%). As frações de AMH e ALH decresceram para 62%, tendo sido removidas da água ou convertidas na fração de MHN, o que é descrito em Eikebrokk (2009) e Urbanowska e Kabsch-Korbutowicz (2016).

## 6 CONCLUSÕES

Este estudo usou a técnica do fracionamento rápido para caracterizar a matéria orgânica dissolvida nos processos de tratamento da água para consumo humano utilizados em ETA que abastece parte da cidade de Porto Alegre, antes da desinfecção final com cloro, fluoretação e ajuste de pH. Amostras foram coletadas da água bruta que chega a ETA, após os decantadores e os filtros granulares de areia. Foram coletadas também amostras de uma coluna piloto de carvão ativado granular instalada na ETA.

As remoções de turbidez e cor foram compatíveis com o esperado nos processos. Observou-se que houve remoção adicional de cor pelo carvão ativado. O pH diminuiu ao longo do tratamento, de 7,0 na água bruta para 6,7 na água decantada e 6,6 nos filtros de areia e CAG. A alcalinidade teve redução substancial de 26 mg/L CaCO<sub>3</sub> na água bruta para 20, 17 e 14 mg/L CaCO<sub>3</sub>, respectivamente na água decantada e efluentes dos filtros de areia e carvão. Houve redução na absorção à luz ultravioleta, de 0,18 cm<sup>-1</sup> na água bruta para 0,09 cm<sup>-1</sup> na água decantada e 0,08 cm<sup>-1</sup> nos efluentes dos filtros. Da mesma forma, a concentração de carbono orgânico dissolvido, que era 3,7 mg/L na água bruta, passou, respectivamente, para 2,5, 0,8 e 0,6 mg/L na água decantada e efluentes dos filtros de areia e CAG. Já os resultados da absorbância específica de luz ultravioleta (AEUV) foram muito sensíveis às pequenas mudanças de valores entre os processos de tratamento. A tendência observada foi a de crescimento desta relação ao longo do tratamento, o que não está de acordo com a literatura. Uma possível explicação para estes valores não esperados de AEUV é que as concentrações de COD (que se encontra no denominador da equação de AEUV) diminuiriam mais ao longo dos processos de tratamento que a absorção de UV (que se encontra no numerador da equação). É possível que este fato tenha relação com as incertezas dos próprios instrumentos de medição para concentrações de COD muito baixas.

Os valores de absorção de UV<sub>254</sub> decresceram de 0,177 cm<sup>-1</sup> na água bruta para 0,071, 0,057 e 0,049 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, para os efluentes das colunas com as resinas DAX-8, XAD-4 e IRA-958. O mesmo padrão foi verificado para as amostras de água decantada e efluentes dos filtros de areia e carvão ativado granular, com reduções nos efluentes das colunas. As maiores retenções sempre foram na coluna DAX-8, significando que a parcela dos ácidos muito hidrofóbicos (VHA), de maior peso

molecular, era maior que as outras frações, embora estas também estivessem presentes. A absorção de  $UV_{254}$  também foi reduzida quando se considera as respectivas frações nas amostras de um mesmo processo de tratamento. Por exemplo, os valores de  $UV_{254}$  da coluna com resina DAX-8 na água decantada e efluentes dos filtros de areia e carvão foram, respectivamente, 0,062, 0,056 e 0,054  $cm^{-1}$ . Para a coluna com a resina XAD-4, os valores de  $UV_{254}$  nas saídas foram 0,052, 0,049 e 0,048. O mesmo padrão ocorreu para os efluentes das colunas com a resina IRA-954.

As concentrações de carbono orgânico dissolvido presente na fração de AMH (ácidos muito hidrofóbicos) diminuíram consideravelmente ao longo dos processos de tratamento de água, de 2,29 mg/L COD na água bruta a 0,25 mg/L no efluente do filtro de CAG. A mesma tendência foi observada para a fração de ALH (ácidos levemente hidrofóbicos). As matérias hidrofílicas carregadas (MHC), foram os constituintes que apresentaram menores concentrações, desde 0,11 mg/L COD na água bruta a zero ou quase zero nas demais amostras. É possível que o analisador de carbono orgânico tenha dificuldades na medição de valores tão baixos, entretanto, há uma indicação de que a presença de MHC seja baixa na água estudada. As concentrações de COD da parcela de matérias hidrofílicas neutras (MHN) foram também pequenas, variando desde 0,04 mg/L na água bruta a 0,21 no efluente do filtro de CAG.

Para esta água estudada, pode-se concluir que a principal contribuinte ao COD foi a fração de ácidos muito hidrofóbicos (AMH), seguida pela fração de ácidos levemente hidrofóbicos (ALH). As parcelas de matérias hidrofílicas carregadas (MHC) e neutras (MHN) tiveram concentrações próximas a zero na maior parte das amostras. Também, pode-se concluir que os processos de tratamento usados na ETA, clarificação química e filtração, causaram reduções importantes nestes compostos.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Uma recomendação deste trabalho é o de melhorar a técnica analítica do analisador de carbono orgânico total, visando ter maior confiabilidade nas medições em que as concentrações são menores que 0,5 mg/L COD. O manual do equipamento descreve técnicas alternativas de preparo de amostras para análises de COD.

Além disso, é possível ir além da caracterização genérica dos compostos orgânicos em termos de AMH, ALH, MHC e MHN, determinando os constituintes que fazem parte destes grupos, assim como seus pesos moleculares. O estudo ainda pode ser expandido para águas de outras regiões, como bacias hidrográficas com diferentes características, que afetam a composição de águas naturais.

Pode-se avaliar, também, como diferentes processos de tratamento da água impactam o fracionamento. Por exemplo, o uso de ozônio como oxidante de matéria orgânica dissolvida refratária e sua combinação com carvão ativado granular, processo conhecido como carvão ativado biológico.

## REFERÊNCIAS

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington: American Water Works Association, 2012.

AZRAGUE, K.; ØSTERHUS, S. W.; LEIKNES, T. Development and evaluation of a new concept for drinking water treatment: the OBM process. In: HOVEN, T. V. D.; KAZNER, C. (Eds.). **TECHNEAU: Safe drinking water from source to tap – State of the art & perspectives**. Londres, RU: IWA Publishing, 2009. p. 69-81.

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

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

BOLTO, B.; ABBT-BRAUM, G.; DIXON, D.; ELDRIDGE, R.; FRIMMEL, F.; HESSE, S.; KING, S.; TOIFL, M. Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 9, p. 71-79, 1999.

BOND, T.; GOSLAN, E. H.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. Treatment of disinfection by-product precursors. **Environmental Technology**, v. 32, n. 1, p. 1-25, 28 Jan. 2011.

CHOW, C. W. K.; FABRIS, R.; DRIKAS, M. A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. **Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA**, v. 53, n. 2, p. 85-92, 2004.

CHOW, C. W. K.; FABRIS, R.; DRIKAS, M.; HOLMES, M. Operational paper: a case study of treatment performance and organic character. **Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA**, v. 54, n. 6, p. 385-395, 2005.

CHOW, C. W. K.; FABRIS, R.; WILKINSON, K.; FITZGERALD, F.; DRIKAS, M. Characterising NOM to assess treatability. **Water**, p. 36-42, Mar. 2006.

CRC. Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment. **Natural Organic Matter**: understanding and controlling the impact on water quality and water treatment processes. Management implications from the Research Programs of the Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment. CRC for Water Quality and Treatment, 2005.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's water treatment**: principles and design. 3. ed. Edição revista de: Water treatment principles and design, 2. ed., 2005. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2012. 1901 p.

CROUE, J. P.; MARTIN, B.; DEGUIN, A.; LEGUBE, B. Isolation and characterisation of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water. In: AWWA. American Water Works Association. **Natural Organic Matter in Drinking Water**. Denver, EUA: American Water Works Association, 1994. p. 73.

DANIEL, L. A. (Coord.). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. 1. ed. São Carlos, SP: PROSAB, 2001.

DAVIS, M. L.; MASTEN, S. J. **Princípios de engenharia ambiental**. 3. ed. Porto Alegre, RS: AMGH, 2016.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 475-502, 28 Feb. 2003.

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

EIKEBROKK, B.; JUHNA, T.; MELIN, E.; ØSTERHUS, S. W.; **Water treatment by enhanced coagulation and ozonation-biofiltration**: intermediate report on operation optimization procedures and trials. TECHNEAU, 2007.

EIKEBROKK, B.; JUHNA, T.; ØSTERHUS, S. W. **Water treatment by enhanced coagulation**: operational status and optimization issues. TECHNEAU, 2006.

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

FABRIS, R.; CHOW, C. W. K.; DRIKAS, M.; EIKEBROKK, B. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. **Water Research**, v. 42, n. 15, p. 4188-4196, Sept. 2008.

GIBERT, O.; LEFÈVRE, B.; FERNÁNDEZ, M.; BERNAT, X.; PARAIRA, M.; PONS, M. Fractionation and removal of dissolved organic carbon in a full-scale granular activated carbon filter used for drinking water production. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2821-2829, 15 May 2013.

GOOGLE. Google Maps. Disponível em: <<https://maps.google.com.br/maps?hl=pt-BR&tab=wl>>. Acesso em: 20 fev. 2018.

GUR-REZNIK, S.; KATZ, I.; DOSORET, C. G. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. **Water Research**, v. 42, n. 6-7, p. 1595-1605, Mar. 2008.

JUHNA, T.; MELIN, E. **Ozonation and biofiltration in water treatment: operational status and optimization issues**. TECHNÉAU, 2006.

KIM, H-C.; YU, M-J. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, p. 486-493, 8 May 2007.

LEENHEER, J. A.; HUFFMAN, E. W. D. Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins. **Journal of Research of the U. S. Geological Survey**, v. 4, n. 6, p. 737-751, 1976.

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

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, 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, 15 Sept. 2010.

PANDIT, A. B.; KUMAR, J. K. **Drinking Water Disinfection Techniques**. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2013.

PMPA. Prefeitura Municipal de Porto Alegre. DMAE. Departamento Municipal de Água e Esgoto. **Plano Municipal de Saneamento Básico: modalidade – abastecimento de água**. 1. ed. Porto Alegre, RS: DMAE, 2013.

SHIMADZU. **Total organic carbon analyzer – TOC-LCPH/CPN: user's manual**. Kyoto: Shimadzu Corp., 2012.

SILLANPÄÄ, M. **Natural organic matter in water: characterization and treatment methods**. 1. ed. Elsevier, 2015.

TEIXEIRA, M. B. **Remoção de carbono orgânico dissolvido de águas de abastecimento por adsorção em carvão ativado granular**. 2014. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2014.

TREGUER, R.; TATIN, R.; COUVERT, A.; WOLBERT, D.; TAZI-PAIN, A. Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation – Application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production. **Water Research**, v. 44, n. 3, p. 781-788, Feb. 2010.

URBANOWSKA, A.; KABSCH-KORBUTOWICZ, M. Characteristics of natural organic matter removed from water along with its treatment. **Environment Protection Engineering**, v. 42, n. 2, p. 183-195, 2016.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual**. Washington, D.C.: USEPA, 1999.

VELTEN, S.; KNAPPE, D. R. U.; TRABER, J.; KAISER, H-P.; GUNTEN, U. V.; BOLLER, M.; MEYLAN, S. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 3951-3959, July 2011.



VIEIRA, R. F.; BERENGUEL, A. T.; SILVA, M. A.; VILAÇA, J. S.; DOMINGUES, V. F.; FIGUEIREDO, S. A. Natural organic matter fractionation along the treatment of water for human consumption. **Global NEST Journal**, v. 14, n. 4, p. 399-406, 2012.

WEI, L-L.; ZHAO, Q-L.; XUE, S.; CHANG, C-C.; TANG, F.; LIANG, G-L.; JIA, T. Reduction of trihalomethane precursors of dissolved organic matter in the secondary effluent by advanced treatment processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1-3, p. 1012-1021, 30 Sept. 2009.

WEI, L-L.; ZHAO, Q-L.; XUE, S.; JIA, T. Removal and transformation of dissolved organic matter in secondary effluent during granular activated carbon treatment. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 9, n. 7, p. 994-1003, 8 July 2008.

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

**APÉNDICES**

**APÊNDICE A – Descrição dos parâmetros coletados em campo durante as diferentes coletas de água na Estação de Tratamento de Água Moinhos de Vento**

Coleta do dia 27/07/2016

Horário da coleta: 09:00 - 10:00

Altura do nível de água no dia do filtro de areia: 78,0 cm

**Tabela A.1 – Características no dia da coleta de 27/07/2016 no filtro com biofilme de CAG**

<b>Altura da coluna da água (cm)</b>	<b>Perda de carga (cm)</b>	<b>Vazão (L/h)*</b>
12,0	7,0	40,0

\* Medida em rotâmetro

Coleta do dia 29/08/2016

Horário da coleta: 07:40 - 08:15

Altura do nível de água no dia do filtro de areia: Não medida

**Tabela A.2 – Características no dia da coleta de 29/08/2016 no filtro com biofilme de CAG**

<b>Altura da coluna da água (cm)</b>	<b>Perda de carga (cm)</b>	<b>Vazão (L/h)*</b>
20,0	5,0	50,0

\* Medida em rotâmetro

Coleta do dia 13/10/2016

Horário da coleta: 09:00 - 10:20

Altura do nível de água no dia do filtro de areia: 72,0 cm

**Tabela A.3 – Características no dia da coleta de 13/10/2016 no filtro com biofilme de CAG**

<b>Altura da coluna da água (cm)</b>	<b>Perda de carga (cm)</b>	<b>Vazão (L/h)*</b>
17,0	8,0	35,0

\* Medida em rotâmetro

**APÊNDICE B – Resultados das análises dos parâmetros turbidez, cor, pH e alcalinidade das distintas amostras de água – Por coleta**

<b>Amostra</b>	<b>Água bruta</b>	<b>Água decantada</b>	<b>Filtro de areia</b>	<b>Filtro de carvão ativado</b>
<i>Turbidez (NTU)</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	67,9	4,70	0,361	0,346
Coleta do dia 29/08/2016	66,8	2,03	0,137	0,158
Coleta do dia 13/10/2016	36,9	1,46	0,142	0,145
<i>Cor (mg/L Pt-Co)</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	108	15,4	3,6	3,1
Coleta do dia 29/08/2016	79,3	6,3	3,7	3,1
Coleta do dia 13/10/2016	50,8	7,2	2,7	2,6
<i>pH</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	7,15	6,93	6,93	7,02
Coleta do dia 29/08/2016	6,89	6,58	6,50	6,41
Coleta do dia 13/10/2016	6,93	6,75	6,61	6,66
<i>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	25,5	20,8	18,9	16,1
Coleta do dia 29/08/2016	22,6	17,0	15,1	11,3
Coleta do dia 13/10/2016	29,2	22,6	17,9	14,1

**APÊNDICE C – Resultados das análises dos parâmetros absorção de luz ultravioleta, carbono orgânico dissolvido e absorbância específica de luz ultravioleta das distintas amostras de água – Por coleta**

<b>Amostra</b>	<b>Água bruta</b>	<b>Água decantada</b>	<b>Filtro de areia</b>	<b>Filtro de carvão ativado</b>
<i>Absorção de UV (cm<sup>-1</sup>)</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	0,211	0,111	0,091	0,094
Coleta do dia 29/08/2016	0,173	0,083	0,072	0,069
Coleta do dia 13/10/2016	0,146	0,084	0,076	0,074
<i>COD (mg/L)</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	5,366	4,102	1,442	1,476
Coleta do dia 29/08/2016	3,339	1,564	0,3886	0,1255
Coleta do dia 13/10/2016	2,480	1,705	0,4418	0,2459
<i>AEUV (L/mg.m)</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	3,9	2,7	6,3	6,4
Coleta do dia 29/08/2016	5,2	5,3	18,5	55,0
Coleta do dia 13/10/2016	5,9	4,9	17,2	30,1

**APÊNDICE D – Resultados das análises do parâmetro de absorção de luz ultravioleta nas distintas subamostras de água do fracionamento rápido – Por coleta**

<b>Absorção de UV (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Amostra original</b>	<b>Efluente de DAX-8</b>	<b>Efluente de XAD-4</b>	<b>Efluente de IRA-958</b>
<i>Água bruta</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	0,211	0,075	0,056	0,051
Coleta do dia 29/08/2016	0,173	0,066	0,057	0,045
Coleta do dia 13/10/2016	0,146	0,072	0,057	0,051
<i>Água decantada</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	0,111	0,067	0,054	0,049
Coleta do dia 29/08/2016	0,083	0,059	0,051	0,046
Coleta do dia 13/10/2016	0,084	0,059	0,050	0,047
<i>Filtro de areia</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	0,091	0,060	0,051	0,047
Coleta do dia 29/08/2016	0,072	0,052	0,048	0,046
Coleta do dia 13/10/2016	0,076	0,055	0,048	0,047
<i>Filtro de carvão ativado</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	0,094	0,059	0,049	0,048
Coleta do dia 29/08/2016	0,069	0,051	0,046	0,044
Coleta do dia 13/10/2016	0,074	0,053	0,049	0,047

**APÊNDICE E – Resultados das análises do parâmetro de carbono orgânico dissolvido para a coleta do dia 27/07/2016 nas distintas subamostras de água do fracionamento rápido**

COD (mg/L)	Análise 1 <sup>1</sup>		
	COD*	CD	CI
<i>Água bruta</i>			
Amostra original	5,366	5,819	0,4534
Efluente de DAX-8	1,653	1,921	0,2674
Efluente de XAD-4	0,2496	0,5030	0,2534
Efluente de IRA-958	0,1223	0,8260	0,7037
<i>Água decantada</i>			
Amostra original	4,102	4,364	0,2621
Efluente de DAX-8	2,294	2,550	0,2569
Efluente de XAD-4	0,6852	0,9362	0,2509
Efluente de IRA-958	0,7030	1,424	0,7205
<i>Filtro de areia</i>			
Amostra original	1,442	1,700	0,2584
Efluente de DAX-8	0,2228	0,4970	0,2743
Efluente de XAD-4	-0,5169 <sup>2</sup>	-0,2667	0,2502
Efluente de IRA-958	1,085 <sup>3</sup>	2,286	1,201
<i>Filtro de carvão ativado</i>			
Amostra original	1,476	1,836	0,3603
Efluente de DAX-8	1,015	1,372	0,3577
Efluente de XAD-4	0,5708	0,8260	0,2552
Efluente de IRA-958	0,4156	1,029	0,6139

Legenda: COD=Carbono Orgânico Dissolvido; CD=Carbono Dissolvido; CI=Carbono Inorgânico

\* Valores escolhidos de COD para os cálculos das frações de MON

<sup>1</sup> Análises ocorreram sem repetições de subamostras

<sup>2</sup> Valor considerado igual a zero para os cálculos das frações de MON, porque seu resultado foi negativo

<sup>3</sup> Valor de COD desconsiderado, pois subiu em relação à coluna anterior

**APÊNDICE F – Resultados das análises do parâmetro de carbono orgânico dissolvido para a coleta do dia 29/08/2016 nas distintas subamostras de água do fracionamento rápido**

COD (mg/L)	Análise 1 <sup>1</sup>			Análise 2 <sup>1</sup>			COD Médio*
	COD	CD	CI	COD	CD	CI	
<i>Água bruta</i>							
Amostra original	<u>3,339</u>	3,621	0,2824	NM	NM	NM	<u>3,339</u>
Efluente de DAX-8	1,417	1,656	0,2388	1,270	1,507	0,2371	<b>1,344</b>
Efluente de XAD-4	0,07010	0,3263	0,2562	0,07177	0,3000	0,2282	<b>0,07094</b>
Efluente de IRA-958	-0,07089	0,8890	0,9599	-0,1676	0,7605	0,9281	<b>-0,1192<sup>2</sup></b>
<i>Água decantada</i>							
Amostra original	<u>1,564</u>	1,853	0,2897	NM	NM	NM	<u>1,564</u>
Efluente de DAX-8	0,5569	0,8067	0,2497	0,6311	0,8533	0,2222	<b>0,5940</b>
Efluente de XAD-4	-0,3903	-0,1347	0,2555	-0,3424	-0,1089	0,2334	<b>-0,3664<sup>2</sup></b>
Efluente de IRA-958	-0,3847	0,5843	0,9690	-0,4727	0,4732	0,9459	<b>-0,4287<sup>2</sup></b>
<i>Filtro de areia</i>							
Amostra original	<u>0,3886</u>	0,6364	0,2479	NM	NM	NM	<u>0,3886</u>
Efluente de DAX-8	-0,4786	-0,2320	0,2466	-0,4990	-0,2901	0,2089	<b>-0,4888<sup>2</sup></b>
Efluente de XAD-4	0,6786	0,9570	0,2784	0,7097	0,9233	0,2136	<b>0,6942<sup>3</sup></b>
Efluente de IRA-958	0,3501	1,117	0,7667	0,3434	1,100	0,7565	<b>0,3468<sup>4</sup></b>
<i>Filtro de carvão ativado</i>							
Amostra original	<u>0,1255</u>	0,3987	0,2732	NM	NM	NM	<u>0,1255</u>
Efluente de DAX-8	0,1149	0,3858	0,2710	0,05168	0,2667	0,2151	<b>0,08329</b>
Efluente de XAD-4	3,666	3,924	0,2579	3,508	3,752	0,2444	<b>3,587<sup>3</sup></b>
Efluente de IRA-958	2,723	3,341	0,6177	2,656	3,265	0,6087	<b>2,690<sup>4</sup></b>

Legenda: COD=Carbono Orgânico Dissolvido; CD=Carbono Dissolvido; CI=Carbono Inorgânico; NM=Não Medido

\* Valores escolhidos de COD para os cálculos das frações de MON

<sup>1</sup> Análises ocorreram em duplicatas

<sup>2</sup> Valor considerado igual a zero para os cálculos das frações de MON, porque seu resultado foi negativo

<sup>3</sup> Valor de COD desconsiderado, pois subiu em relação à coluna anterior

<sup>4</sup> Valor de COD também desconsiderado, em decorrência do valor da coluna anterior



**APÊNDICE G – Resultados das análises do parâmetro de carbono orgânico dissolvido para a coleta do dia 13/10/2016 nas distintas subamostras de água do fracionamento rápido**

COD (mg/L)	Análise 1 <sup>1</sup>			Análise 2 <sup>1</sup>			COD Médio*
	COD	CD	CI	COD	CD	CI	
<i>Água bruta</i>							
Amostra original	<u>2,426</u>	2,541	0,1148	<u>2,534</u>	2,637	0,1027	<u>2,480</u>
Efluente de DAX-8	1,298	1,378	0,07958	1,340	1,439	0,09871	<b>1,319</b>
Efluente de XAD-4	0,07794	0,1653	0,08740	0,1900	0,3099	0,1199	<b>0,1340</b>
Efluente de IRA-958	-0,2288	0,3248	0,5536	-0,3014	0,2504	0,5518	<b>-0,2651<sup>2</sup></b>
<i>Água decantada</i>							
Amostra original	<u>1,781</u>	1,919	0,1388	<u>1,628</u>	1,762	0,1333	<u>1,705</u>
Efluente de DAX-8	0,6215	0,7473	0,1257	0,6699	0,7976	0,1276	<b>0,6457</b>
Efluente de XAD-4	-0,3305	-0,2300	0,1005	-0,3574	-0,2820	0,07544	<b>-0,3440<sup>2</sup></b>
Efluente de IRA-958	-0,5841	-0,1327	0,4514	-0,5650	-0,09735	0,4677	<b>-0,5746<sup>2</sup></b>
<i>Filtro de areia</i>							
Amostra original	<u>0,4249</u>	0,5547	0,1298	<u>0,4586</u>	0,5938	0,1351	<u>0,4418</u>
Efluente de DAX-8	-0,3630	-0,2532	0,1098	-0,3533	-0,2380	0,1154	<b>-0,3582<sup>2</sup></b>
Efluente de XAD-4	0,4815	0,6115	0,1301	0,4908	0,6086	0,1177	<b>0,4862<sup>3</sup></b>
Efluente de IRA-958	-0,6053	-0,1056	0,4997	-0,5979	-0,09437	0,5035	<b>-0,6016<sup>4</sup></b>
<i>Filtro de carvão ativado</i>							
Amostra original	<u>0,3168</u>	0,4492	0,1323	<u>0,1749</u>	0,3152	0,1403	<u>0,2459</u>
Efluente de DAX-8	0,06414	0,2130	0,1488	-0,06535	0,08560	0,1510	<b>-0,00061<sup>2</sup></b>
Efluente de XAD-4	-0,2271	-0,07584	0,1512	-0,3207	-0,1860	0,1347	<b>-0,2739<sup>2</sup></b>
Efluente de IRA-958	-0,5533	-0,08312	0,4702	-0,5906	-0,1228	0,4678	<b>-0,5720<sup>2</sup></b>

Legenda: COD=Carbono Orgânico Dissolvido; CD=Carbono Dissolvido; CI=Carbono Inorgânico

\* Valores escolhidos de COD para os cálculos das frações de MON

<sup>1</sup> Análises ocorreram em duplicatas

<sup>2</sup> Valor considerado igual a zero para os cálculos das frações de MON, porque seu resultado foi negativo

<sup>3</sup> Valor de COD desconsiderado, pois subiu em relação à coluna anterior

<sup>4</sup> Valor de COD também desconsiderado, em decorrência do valor da coluna anterior

**APÊNDICE H – Resultados das análises do parâmetro de carbono orgânico dissolvido nas distintas frações de MON separadas no fracionamento rápido – Valores brutos e por coleta**

<b>COD (mg/L)</b>	<b>Água bruta</b>	<b>Água decantada</b>	<b>Filtro de areia</b>	<b>Filtro de carvão ativado</b>
<i>Amostra original/COD total</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	5,366	4,102	1,442	1,476
Coleta do dia 29/08/2016	3,339	1,564	0,3886	0,1255
Coleta do dia 13/10/2016	2,480	1,705	0,4418	0,2459
<i>AMH</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	3,713	1,808	1,219	0,4610
Coleta do dia 29/08/2016	1,996	0,9700	0,3886	0,0422
Coleta do dia 13/10/2016	1,161	1,059	0,4418	0,2459
<i>ALH</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	1,403	1,609	0,2228	0,4442
Coleta do dia 29/08/2016	1,273	0,5940	-1,183 <sup>2</sup>	-3,504 <sup>2</sup>
Coleta do dia 13/10/2016	1,185	0,6457	-0,8443 <sup>2</sup>	0
<i>MHC</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	0,1273	-0,0178 <sup>1</sup>	-1,085 <sup>1</sup>	0,1552
Coleta do dia 29/08/2016	0,0709	0	0,3474 <sup>2</sup>	0,8975 <sup>2</sup>
Coleta do dia 13/10/2016	0,1340	0	1,088 <sup>2</sup>	0
<i>MHN</i>				
Coleta do dia 27/07/2016	0,1223	0,7030	1,085 <sup>2</sup>	0,4156
Coleta do dia 29/08/2016	0	0	0,3468 <sup>2</sup>	2,690 <sup>2</sup>
Coleta do dia 13/10/2016	0	0	-0,6016 <sup>2</sup>	0

<sup>1</sup> Valor de fração de MON considerado igual a zero, porque seu resultado foi negativo

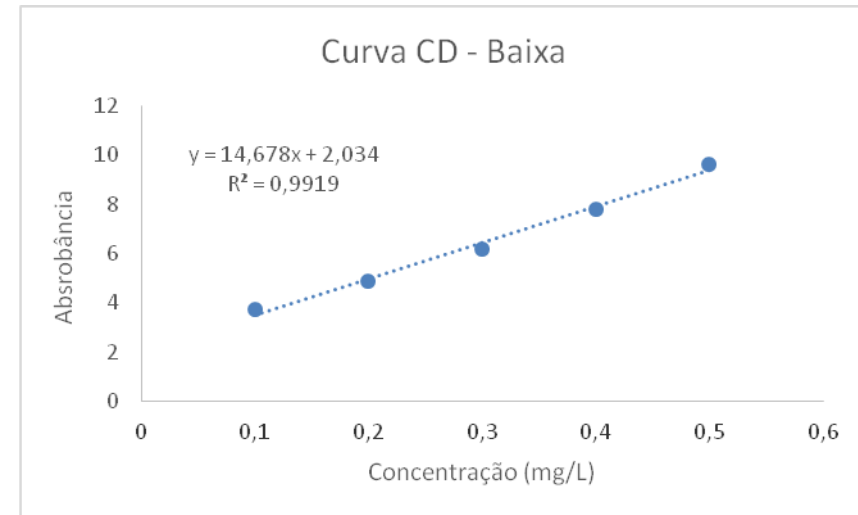
<sup>2</sup> Valor de fração de MON desconsiderado para os cálculos da média e do desvio padrão

**APÊNDICE I – Curvas de calibração – Analisador de carbono orgânico total – Parâmetro carbono dissolvido (CD)**

**Tabela I.1 – Características curva CD – Baixa\***

Data	31/10/2016
Concentração (mg/L)	Absorbância
0,1	3,711
0,2	4,895
0,3	6,185
0,4	7,797
0,5	9,599

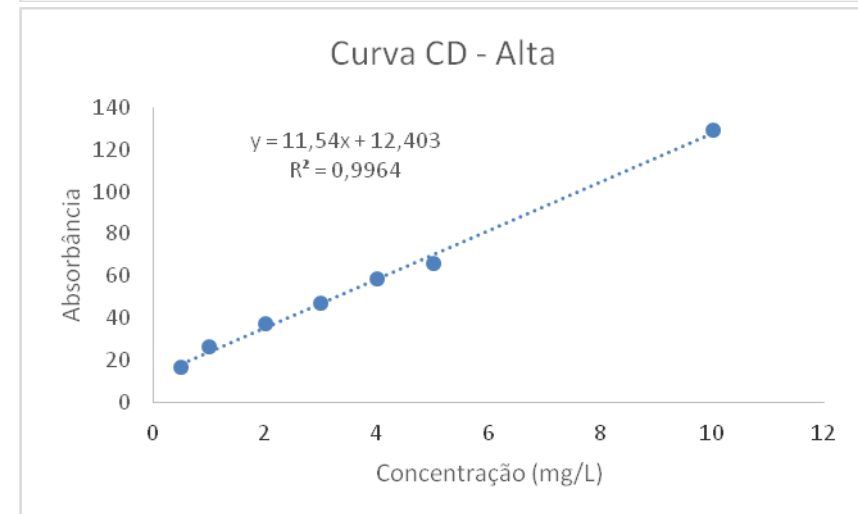
\* Usada apenas na terceira coleta (do dia 13/10/2016)



**Tabela I.2 – Características curva CD – Alta\***

Data	30/06/2016
Concentração (mg/L)	Absorbância
0,5	16,62
1	26,29
2	37,36
3	46,86
4	58,54
5	66,08
10	129,34

\* Usada nas três coletas (dos dias 27/07/2016, 29/08/2016 e 13/10/2016)



## APÊNDICE J – Curvas de calibração – Analisador de carbono orgânico total – Parâmetro carbono inorgânico (CI)

**Tabela J.1 – Características curva CI – Baixa\***

Data	31/10/2016
Concentração (mg/L)	Absorbância
0,1	3,167
0,2	4,626
0,3	6,358
0,4	8,191
0,5	10,411

\* Usada apenas na terceira coleta (do dia 13/10/2016)

**Tabela J.2 – Características curva CI – Alta\***

Data	30/06/2016
Concentração (mg/L)	Absorbância
0,5	17,81
1	27,07
2	37,39
3	50,39
4	62,95
5	81,13
10	160,147

\* Usada nas três coletas (dos dias 27/07/2016, 29/08/2016 e 13/10/2016)

