

remoção de compostos orgânicos e águas de consumo humano

Ivanildo Hespanhol (*)

1. INTRODUÇÃO

DEFINIÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO

O termo "composto orgânico", quando empregado genericamente, compreende qualquer composto que contenha o elemento carbono em sua estrutura.

Do ponto de vista de poluição ambiental, entretanto, refere-se a compostos ou produtos mais específicos oriundos de:

- Efluentes domésticos ou industriais tais como: proteínas, hormônios, aldeídos, ácidos orgânicos, carboidratos, uréia, surfactantes, fenóis, solventes, amidos fermentados, resíduo, gorduras, açúcares, óleos e graxas, bifenilas policloradas, etc.
- Drenagem de terras agricultadas: biocidas organo-clorados, organo-fosforados, carbamatos, 2, 4-D, 2, 4, 5-T, etc.
- Produtos do metabolismo de algas e fungos tais como: geosmin, 2-methylisohorneol, álcoois sesquiterpenos n-heptanal, 6-pentyl- α , pirona, etc... (1)
- Decomposição de resíduos vegetais dando origem às substâncias húmicas (ácidos húmicos, fúlvicos e himatomelânicos). Esses são ácidos orgânicos naturais que, presentemente, passaram a adquirir grande importância, face aos compostos que podem produzir quando combinados aos produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano;
- Desinfecção de água contendo precursores nas estações de tratamento. Esses compostos, alguns potencialmente carcinogênicos, são genericamente designados por trihalometanos.

A PRESENÇA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ÁGUAS DE CONSUMO HUMANO

Muitos desses compostos orgânicos são detectados nos mananciais utilizados para abastecimento público ou na água potável distribuída para consumo humano. Uma grande parte deles, mesmo em pequeníssimas concentrações, pode provocar problemas de ordem estética conferindo gosto e sabor desagradáveis à água distribuída, ou gerar, devido ao potencial tóxico que possuem, efeitos bastante sérios e irreversíveis sobre o público consumidor.

Em 1979, a Organização Mundial da Saúde, abordando o aspecto de reuso direto ou indireto de água para consumo humano, fez um levantamento de compostos orgânicos presentes em águas superficiais e em sistemas pú-

QUADRO 1

RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DE 289 MICROPOLUENTES ORGÂNICOS IDENTIFICADOS NA ÁGUA (2)

INFORMAÇÃO	NÚMERO	% DO TOTAL
Número Total de Compostos	289	100
Compostos Medidos em Efluentes	184	64
Compostos Medidos em Águas Superficiais	91	32
Compostos Medidos em Água Potável	114	40
Dados Disponíveis de Toxicidade Aguda	131	45
Dados Disponíveis de Concentração Limite de Odor	70	24
Dados Disponíveis de Toxicidade (Sub)-Crônica	96	38
Compostos Altamente Tóxicos	29	10
Compostos Carcinogênicos ou Possivelmente Carcinogênicos	9	3
Compostos Altamente Tóxicos Medidos em Água Potável	15	5

QUADRO 2

COMPOSTOS ORGÂNICOS "ABUNDANTES" EM ÁGUAS EM TODO O MUNDO (2)

NOME	PRESENTE NA ÁGUA POTÁVEL	TOXIDEZ (SUB)-CRÔNICA	
		Muito Tóxico (A)	Moderadamente Tóxico (B)
Acenafteno	*		*
Aldrin		*	
Hexacloro de Benzeno	*	*	
3,4 Benzofluoranteno	*	*	
11,12 Benzofluoranteno		*	
1,12 Benzoperilene	*		
3,4 Benzopirene	*	*	
Bromofórmio	*		
Clorofórmio	*		
Bis-Cloroisopropileno	*		

(*) Ivanildo Hespanhol, M.Sc., Ph.D. Professor da Escola Politécnica da USP, Engenheiro Consultor do CNEC - Consórcio Nacional de Engenheiros Consultores.

Cont. Quadro 2

DDT-Complexo	*	*	
Decano (S)	*		
Dibutilftalato	*		*
p-Diclorobenzeno	*		*
Dieldrin	*	*	
Dietilftalato	*		
Dimetilaniлина			
Difenileter	*		
M-Dodecano	*		
Endrin	*	*	
O-Etiltolueno	*		
D-Etiltolueno	*		
Fluoranteno	*		
Hexaclorobenzeno	*	*	
Hexaclorobutadieno	*	*	
Indeno	*		
Indeno (1, 2, 3, c, d) Pireno	*		
1-Metilindeno	*		
1-Metilnaftaleno	*		
Naftaleno	*		*
N-Nonano	*		
N-Pentadecano	*		
Fenol	*		
Propilbenzeno	*		
Pireno	*		
N-Tetradecano	*		
Tolueno	*		
Triclorobenzeno	*		
Tricolorofenol	*		*
1, 3, 5, Trimetilbenzeno	*		
Undecano (S)	*		

blicos de abastecimento. Mais de mil compostos foram identificados por várias entidades operando em todo o mundo entre as quais a Environmental Protection Agency nos Estados Unidos e o European Cost Project 64B.⁽²⁾ Duzentos e oitenta e nove (289) do total de compostos identificados tiveram suas concentrações estabelecidas e relacionadas especificamente no estudo como poluentes da água que merecem especial consideração.

Um resumo da origem e características de toxidez, odor e carcinogenicidade desses compostos é apresentado no Quadro n.º 1. Este quadro é auto-explicativo mas convém observar que 40% dos compostos orgânicos detectados e quantificados, são encontrados na água potável, que 3% são potencialmente carcinogênicos e 5% são altamente tóxicos. Note-se também que 24% desses compostos apresentam problemas de odor a água.

Os três quadros seguintes (Quadros 2, 3 e 4) dão uma idéia mais ampla do problema mundial da poluição por compostos orgânicos.

Para melhor compreensão desse levantamento, são apresentados em seguida as definições relativas a abundância, efeitos toxicológicos e propriedades organolépticas utilizadas na classificação desses compostos:

Abundância — as substâncias são consideradas abundantes quando medidas em pelo menos dois rios ou na água potável, em dois países diferentes, ou em um rio, em um país, e na água potável, em outro.

Toxidez aguda — classificada segundo quatro categorias relativas a LD₅₀ por via oral, segundo G.J. Van Esch do National Institute for Public Health, Bilthoven, Holanda.

AA: 0 a 10 mg/kg
A: 10 a 50 mg/kg
B: 50 a 500 mg/kg

Toxidez sub-crônica — classificada em três categorias segundo indicação de G.J. Van Esch e E.M. den Tonkelaar do National Institute for Public Health Bilthoven, Holanda. As doses são relativas a dieta diária e associadas a níveis que não geram efeitos.

A: Muito tóxico
< 10 mg/kg

B: Moderadamente tóxico
10-250 mg/kg

C: Levemente tóxico
> 250 mg/kg

Carcinogenicidade — relativa às substâncias categoria A. As comprovadamente carcinogênicas são indicadas com o símbolo (+) e aquelas que possuem possíveis efeitos carcinogênicos com (?).

Odor — Classificado em quatro categorias

- 0 — Odor insignificante.
- 1 — Concentrações em efluentes 100 vezes maior do que a concentração limite de odor.
- 2 — Concentrações em água superficial acima da concentração limite de odor.
- 3 — Concentração na água potável acima de 0,03 vezes a concentração limite de odor.

Diversos outros levantamentos efetuados, principalmente, nos Estados Unidos, mostraram a presença de uma grande quantidade de compostos orgânicos refratários presentes na água de consumo humano.

Em 1977 a Environmental Protection Agency publicou o relatório do "National Organics Monitoring Survey"⁽³⁾ que pesquisou 113 sistemas de distribuição de águas americanas, procurando verificar a presença de 23 compostos orgânicos sintéticos e os quatro trihalometanos considerados de importância (clorofórmio, bromofórmio, bromodibromometano e clorodibromometano).

Os trihalometanos foram detectados em todos os sistemas levantados, que utilizam cloro como desinfetante e os demais compostos orgânicos em uma grande maioria deles, embora em concentrações bastante reduzidas. A EPA relacionou a presença de mais de 700 compostos orgânicos em sistemas de distribuição de água potável havendo inclusive identificado a presença de 390 desses em uma única amostra de água⁽⁴⁾.

No período entre 1º de abril a 31 de julho de 1977 o Institute of Applied Sciences at North Texas State University, em Denton, fez um levantamento de 14 mananciais superficiais e 11 subterrâneos na região Leste do Estado do Texas, uma área caracterizada por apresentar águas com problemas de gosto e odor, cor e a presença de gases dissolvidos⁽⁵⁾. O estudo demonstrou a presença de altas concentrações de trihalometanos, na água potável, tomada de todos os mananciais superficiais e em 10 subterrâneos.

Levantamentos similares foram efetuados pelo Fairfax Conty Water Authority no Reservatório Occoquan na parte norte do Estado de Virginia⁽⁶⁾ e pelo Southern Water Authority's Testwood, em Southampton, na Inglaterra⁽⁷⁾, demonstrando também a presença de trihalometanos tanto na água bruta como na tratada.

A SABESP já vem realizando estudos em suas instalações, em São Paulo, procurando caracterizar a presença de trihalometanos nos mananciais que utiliza e nos sistemas de distribuição de água potável.

EFEITOS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS E EM ESPECIAL OS TRIHALO METANOS SOBRE A SAÚDE PÚBLICA

A literatura especializada é bastante farta no que se refere a efeitos provocados pela ingestão prolongada de água contendo compostos orgânicos, principalmente no que se refere a trihalometanos.

Embora não haja unanimidade⁽⁴⁾ com relação aos riscos de saúde, principalmente, os associados a carcinogenicidade dos trihalometanos, a literatura mostra que os compostos orgânicos detectados, na água potável, apresentam potenciais tóxicos que devem ser considerados com bastante cuidado pelas entidades responsáveis pelos sistemas de distribuição municipais^(8, 9, 10).

2. TECNOLOGIA DE TRATAMENTO DA ÁGUA VISANDO O CONTROLE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

A descoberta, nesta década, de uma grande variedade de compostos orgânicos na água potável e da geração de trihalometanos nos próprios sistemas de potabilização, demonstra que realmente o homem se encontra face a um sistema poluidor dinâmico que demanda uma metodologia também dinâmica para o seu equacionamento.⁽¹¹⁾ Os sistemas convencionais de tratamento de águas potáveis deverão portanto, embora os custos envolvidos sejam significativamente maiores, sofrer uma modificação e complementação substanciais a fim de proteger a saúde pública dos consumidores.

Para efeito de tratamento, os compostos orgânicos, cujas origens são relatadas no item 1 deste trabalho, podem ser classificadas da seguinte maneira:⁽¹²⁾

- Classe I — Composto orgânicos que causam gosto e odor;
- Classe II — Composto orgânico sintéticos presentes nos mananciais, e oriundos de atividades industriais e ou agrícolas;
- Classe III — Precursores, ou seja, compostos orgânicos que reagem com os desinfetantes utilizados nos sistemas de tratamentos produzindo outros compostos;

QUADRO 3

CONTAMINANTES ORGÂNICOS COM EFEITOS MUITO TÓXICOS E/OU CARCINOGENICOS EM TESTES (SUB)-CRÔNICOS — (A)⁽²⁾

Nome	Carcinogenicidade	Concentração Máxima (mg/l)	
		Águas Superficiais	Água Potável
Acetofenona			
Acrilamida			
Aldrin		0,15	< 0,01
Anilina	*	9,8	
Atrazina			5,1
Hexacloro de Benzeno		0,81	0,19
3,4 Benzofluorentano		1,1	0,444
11,12 Benzofluorentano	*	0,23	0,005
Benzofenona			1,0
3,4 Benzopireno	*	1,0	< 0,005
Carbazol	*		
Clorofórmio	?		133
Ácido Clorometilfenoxiacético			
DDT-Complexo	?	5,5	0,02
Dicloroprop			
Dieldrin	?	200	0,07
Difenilamina		1,0	
Endosulfan ($\alpha + \beta$)		0,1	0,03
Endrin		0,02	0,04
Heptacloro		0,04	0,01
Heptacloroepoxida		0,05	< 0,01
Hexaclorobenzeno		0,22	0,03
Hexaclorobutadieno		50	0,27
Nitrobenzeno		20	
Pentaclorofenol			
Fenilanilina			
Bifenilas Policloradas	?	0,4	0,1
T.D.E.			
1, 1, 2, 2, Tetracloroetano			0,11

QUADRO 4

COMPOSTOS ORGÂNICOS CAUSANDO PROBLEMAS DE ODOR⁽²⁾

Nome	Concentração Máxima Relatada (mg/ℓ)			Concentração Limite de Odor (mg/ℓ)
	Efluente	Água Superficial	Água Potável	
Hexacloroto de Benzeno		0,81	0,11	1,0
Cadieno	1.000			1,0
2. Clorofenol			2,2	2,0
O-diclorobenzeno		60	1,0	2,0
P-diclorobenzeno		200	1,0	30
2,6 – Diclorofenol		0,2	0,1	3,0
2,6 – Dimetilnaftaleno	15		1,0	10
2,6 – Dinitrotolueno	150.000	3,0		100
Geosmina			0,6	0,015
Hexaclorobutadieno		50	0,27	10
1 – Hexanol	65.000			500
Indeno	100		18	1,0
2 – Metiltiobenzotiazona		200	0,5	5,0
Naftaleno	1.000	3,0	0,1	3,0
Triclorobenzeno		5,0	0,1	5,0
1, 3, 5 Trimetilbenzeno		10	1,0	20
Ácido Valérico	500.000			1.000

Classe IV – Produtos químicos orgânicos resultantes da combinação dos precursores com os desinfetantes (trihalometanos).

Classe V – Compostos orgânicos naturais de importância toxicologica direta muito pequena.

Baseado nessa classificação os processos e operações unitárias e os sistemas básicos utilizados para remoção de orgânicos são os seguintes:

- Coagulação-Floculação
- Adsorção através de Carvão ativado ou Resinas Sintéticas
- Oxidação
- Aeração
- Sistemas combinados

Deve ser considerado também o controle da operação e ou alteração de ponto de desinfecção nas estações de tratamento visando a redução da formação de trihalometanos.

2.1. COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

A coagulação-floculação utilizando A1 (III) e Fe (III) tem demonstrado uma eficiência relativamente boa na remoção de compostos orgânicos, principalmente os de origem natural (classe III). Por outro lado, a remoção

de outras classes de compostos orgânicos não é significativa através desse processo.

O Quadro nº 5 mostra as características dos compostos orgânicos de origem natural mais comumente encontrados em mananciais.⁽¹³⁾

Essas características têm uma influência marcante sobre a coagulação-floculação principalmente no que se refere a peso molecular ou peso equivalente. Os ácidos fúlvicos, por exemplo, que são mais frequentes nas águas naturais necessitam de dosagem muito maior de coagulante quando comparados com os ácidos húmicos, uma vez que possuem baixos pesos moleculares.

A FIGURA Nº 1 mostra que os ácidos fúlvicos necessitam aproximadamente o dobro de A1(III) do que os ácidos húmicos para obter 80% de remoção.⁽¹³⁾

Outro fator importante é o pH. As experiências efetuadas, por diversos autores, demonstram que o pH ótimo de floculação está entre 5 e 6 quando se utiliza A1(III) e entre 3 e 5 quando se utiliza Fe (III).^(13, 14, 15)

As FIGURAS 2 e 3 mostram os efeitos do pH na coagulação de ácidos fúlvicos e húmicos utilizando A1 (III).⁽¹³⁾

O quadro nº 6 mostra as porcentagens de remoção de constituintes orgânicos da água, através de coagulação-floculação obtidas em diversas condições de teste.

Babcock e Singer⁽¹⁶⁾ trabalhando com ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de turfa chegaram às seguintes conclusões básicas, através de estudos realizados com aparelhos de jar-test:

- A coagulação de ácidos húmicos e fúlvicos com alúmen reduz cor e COT resultando na produção de menos clorofórmio após cloração;
- A coagulação de ácidos húmicos e fúlvicos utilizando alúmen provoca uma remoção seletiva das porções desses ácidos que são os maiores responsáveis pela formação de clorofórmio.

Alguns dos resultados obtidos por Babcock e Singer são apresentados nas FIGURAS 4 a 7.

A utilização de polieletrólitos contribui consideravelmente tanto para a melhor sedimentabilidade dos flocos como para a remoção dos compostos orgânicos.

Estudos realizados durante 7 anos no Topeka Water Department, Kansas, EUA, utilizando um polieletrólito catiônico (N-607, Nalco Chemical Co.) demonstraram considerável remoção de compostos orgânicos, medida através da redução da demanda de cloro.⁽¹⁷⁾

Após um pré-tratamento da água bruta (turbidez 4000 a 5000 NTU) com o poliele-

QUADRO 5

CARACTERÍSTICAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ORIGEM NATURAL

CARACTERÍSTICA	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS		
	ÁCIDOS FÚLVICOS	ÁCIDOS HIMATOMELÂNICOS	ÁCIDOS HÚMICOS
Ocorrência	mais frequentes	intermediários	menos frequentes
Peso Molecular	baixo (200-1000)	intermediários	alto (até 200.000)
Peso Equivalente	baixo	intermediários	alto
Densidade de Carga	alta	intermediários	baixa
Difusão de Luz	baixa	intermediários	alta

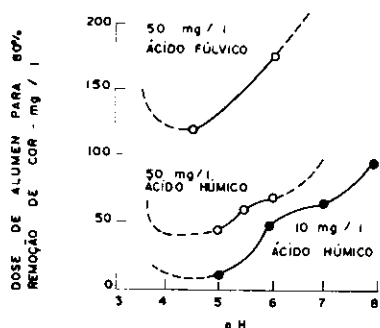


FIG. 1 : COMPARAÇÃO ENTRE DOSAGENS NECESSÁRIAS PARA CONCENTRAÇÕES EQUIVALENTES DE MASSA DE ÁCIDOS FÚLVICO E HÚMICO (13)

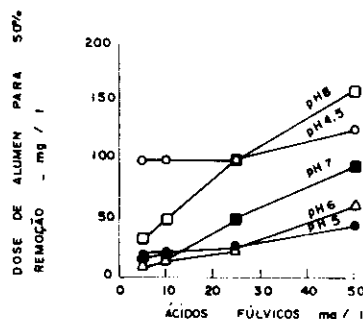


FIG. 2 : COAGULAÇÃO DE ÁCIDOS FÚLVICOS COM ALUMEN (13)

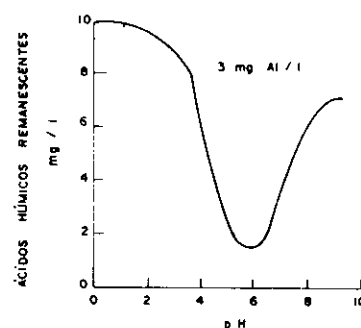


FIG. 3 : COAGULAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COM Al(III) (13)

trólito, a demanda de cloro passou de 48 mg/l a apenas 7 mg/l o que foi associado a uma correspondente remoção de compostos húmicos presentes.

A dosagem de cloro utilizada, com e sem tratamento preliminar, é apresentada na

FIGURA Nº 8.

A adição de polímeros aniônicos também se mostrou favorável à remoção de ácidos húmicos em ensaios efetuados em jar-tests. O QUADRO Nº 7 mostra os efeitos da adição

de diversas dosagens de um polímero aniônico (Betz 1120, Betz Laboratories, Inc.) na remoção de ácidos húmicos em ensaios efetuados em jar-tests. (13) As condições de ensaio foram as seguintes: pH = 6; Alúmen 50 mg/l, Ácidos húmicos 5 mg/l.

QUADRO Nº 6

PORCENTAGENS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA ÁGUA ATRAVÉS DE COAGULAÇÃO FLOCULAÇÃO (13)

Manancial e Tipo de Composto Orgânico	Condições de Teste	Constituinte	% Remoção
NORS (63 ETAS) (*)	Estudos em ETAs com coagulação, sedimentação, filtração	COT NV (**)	≈30
EPA-Rio Ohio	Plantas pilotos com coagulação, sedimentação, filtração	COT (***)	60
Rio Reno (lagos Alpinos)	Al (III), pH > 7	COD (****)	25-40
Ácidos Húmicos	Testes de laboratório com Al (III) e Fe (III)	-	60-90
Ácidos Fúlvicos	Idem	-	10-60
Efluentes de Tratamentos Biológicos	Plantas pilotos e estudar em ETAs com Fe (III)	DQO COT	60-80 40-60

(*) NORS - National Organics Reconnaissance Survey, EPA

(**) COT NV - Carbono Orgânico Total - não Volátil

(***) COT - Carbono Orgânico Total

(****) COD - Carbono Orgânico Dissolvido

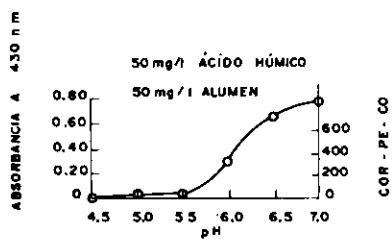


FIG. 4 : EFEITO DO pH NA COAGULAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COM ALUMEN (16)

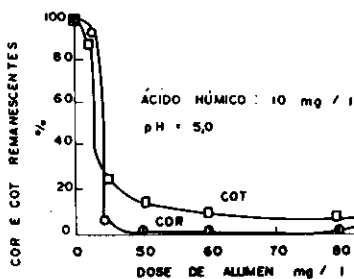


FIG. 5: EFEITO DA DOSAGEM DE ALUMEN NA REMOÇÃO DE COR E COT DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS HÚMICOS (16)

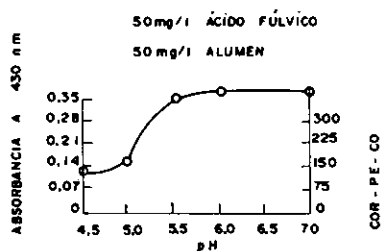


FIG. 6: EFEITO DO pH NA COAGULAÇÃO DE ÁCIDO FÚLVICO COM ALUMEN (16)

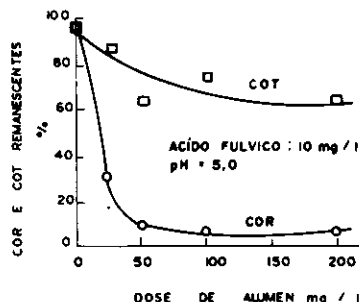


FIG. 7 : EFEITO DA DOSAGEM DA ALUMEN NA REMOÇÃO DE COR E COT DE SOLUÇÕES ÁCIDOS FÚLVICOS (16)

QUADRO 7

EFEITO DE POLIELETRÓLITO ANIÔNICO NA REMOÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS EM JAR-TESTS (13)

Dosagem (mg/l)	Ácido Húmico Residual (%)	Turbidez Residual-JTU
0,01	30	2
0,1	19	1,2
1	5	0,2
10	5	0,2
100	10	0,5

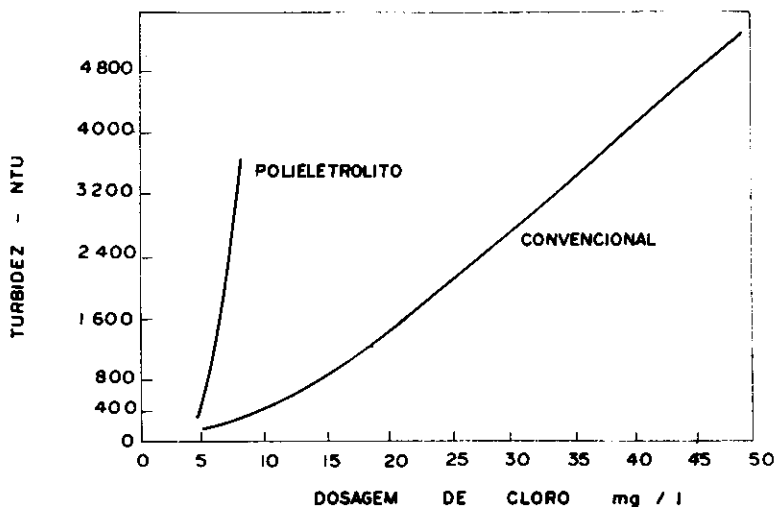


FIG. 8 :TURBIDEZ E DOSAGEM DE CLORO COM POLIELETRÓLITO E TRATAMENTO CONVENCIONAL (17)

2.2. ADSORÇÃO

O controle de compostos orgânicos na água de abastecimento por adsorção pode empregar carvão ativado (em pó ou granulado) ou resinas sintéticas, trocadoras de íons.

2.2.1. Adsorção em carvão ativado

Carvão ativado é considerado como o melhor processo unitário de "largo espectro" para o controle de contaminantes orgânicos. (12)

Os compostos da classe I, isto é, aqueles que provocam gosto e odor são muito bem removidos por carvão ativado granular. Os de classe II, entretanto, isto é, aqueles compostos sintéticos originários de atividades agrícolas ou industriais são bastante variáveis com relação à sua capacidade adsorptiva. Enquanto que os pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, bifenilas policloradas etc., são fortemente adsorvidos, os compostos halogenados de baixo peso molecular como, por exemplo, o tetracloreto de carbono são menos fortemente adsorvidos.

Com relação aos de classe III, isto é, os precursores e os de classe IV, isto é os produtos da reação do desinfetante com os precursores (trihalometanos), a adsorção em carvão ativado granular é bastante boa mas a regeneração dos leitos deve ser feita com maior frequência do que quando se trabalha com compostos da classe I.

Finalmente os de classe V apresentam uma remoção variável dependendo do peso molecular. Os ácidos orgânicos e os álcoois de baixo peso molecular não são facilmente adsorvidos por carvão ativado granular.

O projeto dos leitos de carvão ativado, envolve a determinação das características e concentração dos poluentes a renovar, as características físicas e físico-químicas dos diferentes tipos de carvão disponíveis, determinação das taxas de uso (peso de carvão por unidade de volume de água), características e frequência de regeneração, custos, etc.. Para detalhes de projeto e eficiências de remoção, o leitor deverá reportar-se à literatura especializada. (12, 18, 19, 20, 21, 22, 23)

2.2.2. Carvão biologicamente ativado

A técnica do carvão biologicamente ativado vem sendo desenvolvida rapidamente, principalmente na Europa.

O desenvolvimento dessa tecnologia é vinculada ao fato de que ocorre um crescimento bacteriano nas colunas de carvão ativado que é geralmente difícil de controlar. Se o influente contém matéria carbonácea solúvel que serve de alimento a esses microorganismos, pode ocorrer, na ausência de oxigênio, o desenvolvimento de bactérias anaeróbias causando eventualmente a produção de maus odores.

Entretanto, mantendo-se o leito aerado, através da introdução de oxigênio ou ozona, desenvolvem-se, nos leitos de carvão ativado apenas bactérias aeróbias. Estas promovem a regeneração do leito de carvão ativado, através do ataque aos compostos orgânicos retidos nos poros do carvão, mantendo os sítios de adsorção livre para serem ocupados novamente. (24)

Ácidos fúlvicos e húmicos de elevado peso molecular não são facilmente adsorvidos em carvão ativado.

Porém, quando ozonizados, esses compostos são fragmentados a ponto de serem adsorvidos com maior facilidade, ainda com a van-

tagem de serem mais facilmente biodegradados pela cultura aeróbia presente no leito de carvão. (25)

As vantagens básicas dos leitos de carvão biologicamente ativado são as seguintes: (12)

- Remoção mais efetiva dos compostos orgânicos em solução;
- Tempo de operação prolongado das colunas de carvão antes da regeneração, principalmente se o sistema se mantém livre da presença de compostos orgânicos halogenados;
- O sistema possibilita a remoção de amônia;
- Permite a utilização de menor quantidade de ozona para a remoção da mesma quantidade de compostos orgânicos, quando comparado com o emprego de ozona isoladamente;
- O efluente das colunas de carvão biologicamente ativado em ETAs pode ser tratado com menores quantidades de cloro ou de dióxido de cloro (0, 1 a 0,5 mg/l), produzindo uma água com boa qualidade bacteriana e ainda proporcionando um residual para o sistema de distribuição.

2.2.2. Adsorção em Resinas Sintéticas

De uma maneira geral, a maioria dos compostos orgânicos, referidos nas classes I a V, são eficientemente removidos por resinas aniônicas de base forte. (26)

Entretanto, ensaios de laboratório (pelo menos jar-tests) devem ser efetuados para verificar as características de remoção e de regeneração das resinas, uma vez que determinadas classes de compostos orgânicos são preferencialmente removidas por determinados tipos de resinas.

Resinas do tipo divinil-benzeno-estireno, por exemplo, (do Amberlite XAD da Rohm and Haas Co.) têm uma capacidade limitada na adsorção de compostos orgânicos, enquanto que as do tipo carbonáceo (do tipo Ambersorb XE-340 também da Rohm and Haas Company) possuem uma grande capacidade adsorptiva para trihalometanos e tetracloreto

de carbono. Entretanto, do ponto de vista de remoção de COT, essas não apresentam eficiência tão marcante, como mostra a FIGURA N° 9.

Estudos realizados pelo Metropolitan Waste Control, Saint Paul, Minnesota, com águas do Rio Mississippi, mostraram uma grande eficiência na remoção de compostos orgânicos, através de resinas sintéticas aniônicas. Os ensaios foram realizados em "batches" e a regeneração da resina efetuada com cloreto de sódio. (26)

O Quadro n° 8 resume as características das águas do Rio Mississippi e o Quadro n° 9 os resultados dos ensaios realizados com as diferentes resinas aniônicas utilizadas.

2.3. OXIDAÇÃO

Assumindo-se a oxidação de compostos orgânicos como alternativa para o seu controle, deve-se orientar os projetos no sentido de se obter oxidação total. Nesse sentido, o processo teria gás carbônico e água como os principais produtos finais, o que seria altamente desejável.

A oxidação total, entretanto, dependendo da concentração dos compostos orgânicos presentes, pode levar a doses elevadas dos oxidantes utilizados tornando o processo antieconômico.

Por outro lado, se a oxidação não for completa, obter-se-á compostos intermediários de efeitos toxicológicos ainda desconhecidos, os quais poderão causar maiores problemas dos que os originalmente presentes na água. (12)

Os oxidantes considerados para a remoção de orgânicos são os seguintes: ozona, dióxido de cloro, permanganato de potássio e cloro.

Na Europa vem se empregando, de uma maneira crescente, a ozona, visando os seguintes objetivos (27):

- Remoção de ferro e manganês;
- Oxidação de compostos orgânicos (águas com cor, gosto e odor, algas, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos);
- Microfloculação;
- Desinfecção;
- Inativação de vírus.

QUADRO 8

CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS DO RIO MISSISSIPPI UTILIZADAS NO TESTE (26)

Parâmetros	Amostra n°		
	1	2	3
Cloreto - mg/l	5,4	6,8	12,0
Sulfato - mg/l	7,0	11,0	29,5
COT - mg/l	9,1	6,2	7,8
CIT - mg/l	23,8	36,0	36,8
Nitrato - mg/l	< 1,0	< 1,0	< 1,0
pH	7,8	8,7	8,5

CIT - CARBONO INORGÂNICO TOTAL

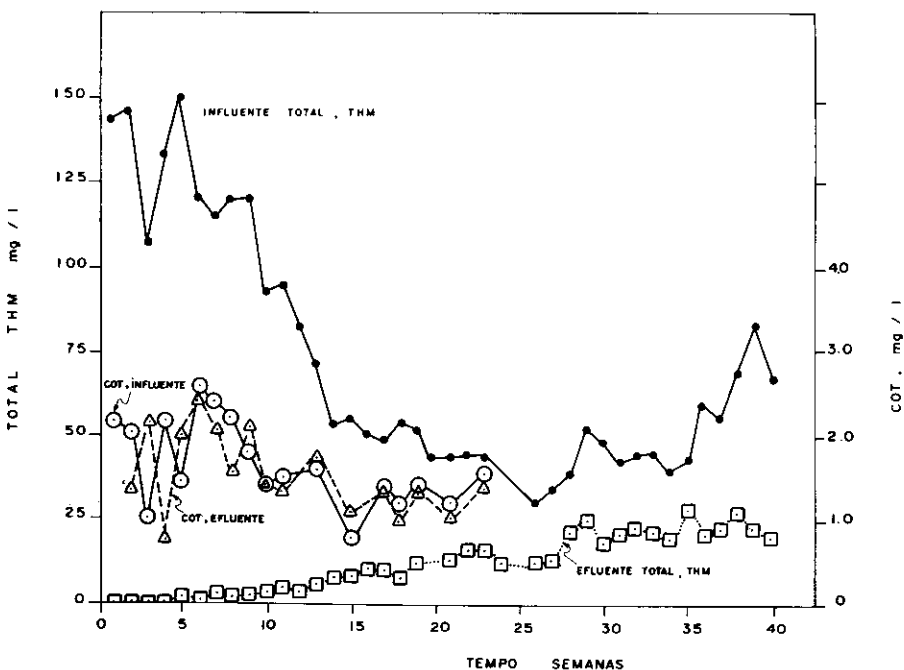


FIG. 9 : REMOÇÃO DE TRIHALOMETANOS E COT POR AMBERSORB XE - 340 (12)

2.4. AERAÇÃO

A aeração representa uma alternativa atrativa quando se considera a remoção de compostos orgânicos que combinam elevada volatilidade com baixa solubilidade na água. Essa condição e a desvantagem de se ter os compostos orgânicos removidos da fase líquida e transferidos para o ambiente aéreo limitam consideravelmente a utilização da aeração (12).

A eficiência de remoção é determinada também em função do "coeficiente de partição", (m) definido como a relação entre a concentração na água (Ca) e a concentração no ar (Car) quando o sistema está em equilíbrio (28).

$$m = \frac{C_a}{C_{ar}}$$

Para o clorofórmio este coeficiente é igual a $6,5 \pm 10\%$. A eficiência de remoção é definida pela equação:

$$E = \frac{C_{a,0} - C_{a,t}}{C_{a,0}} \times 100$$

onde:

E = % de remoção

$C_{a,0}$ = concentração no influente

$C_{a,t}$ = concentração no efluente

QUADRO 9

DESEMPENHO DAS COLUNAS DE RESINAS SINTÉTICAS ANIÔNICAS⁽²⁶⁾

Resina	Nº do Ensaio	COT mg/l	CIT mg/l	Clorato mg/l	Sulfato ^(*) mg/l	pH
A	1	1,6	0,7	110	—	5,7
B	1	0,9	1,1	112	—	5,3
D	1	0,4	0,7	107	—	5,7
C	1	0,5	3,7	95	—	5,9
F	1	3,4	3,7	121	—	4,0
E	1	4,0	4,7	136	—	3,8
A	2	0,5	48,4	0,0	—	7,5
B	2	0,4	47,1	0,0	—	7,7
D	2	0,3	48,7	0,0	—	7,6
C	2	0,1	45,6	0,0	—	7,8

A — IRA-400; B-IRA-401S; C-IRA 398 (TODAS BASE FORTE) Rohm and Haas
 D — A-1P (BASE FORTE); E-AGA-316, (BASE FRACA), J.T. BAKER Chemical Co.
 F — IR-45(BASE FRAÇA), Mallinckrodt Chemical Works
 (*) Não detectável

A equação de desorção, mostrada em seguida, pode ser utilizada nos projetos de sistemas com fluxo de ar em contra-corrente.

$$\frac{R}{R-m} \log \frac{1-mE}{1-E} = K_L \frac{A}{V} \cdot t$$

onde:

- R = relação ar/água
- K_L = coeficiente global de transferência
- A/V = relação superfície exposta para volume
- t = tempo de detenção médio

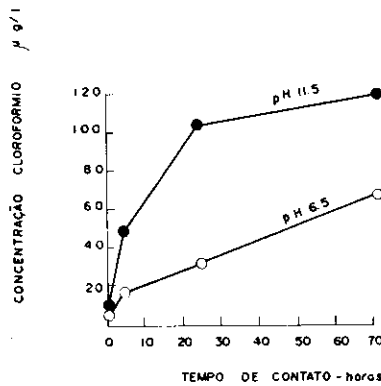


FIG. 10 : EFEITO DO pH. (18)
 ÁGUA SEDIMENTADA, 25°C.
 10 mg/l CLORO

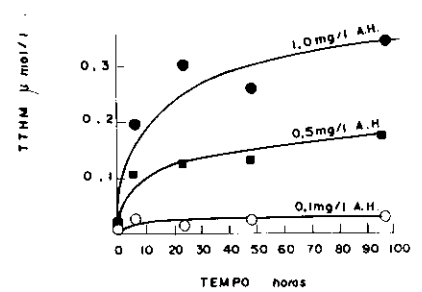


FIG. 11 : EFEITO DA CONC. DE ÁCIDOS HÚMICOS (18) pH 6,7, 25°C.
 10 mg/l CLORO

2.5. UTILIZAÇÃO DE OUTROS DESINFETANTES

A utilização de ozona, dióxido de cloro e cloraminas, como desinfetante pode se constituir em uma alternativa para o controle de formação de trihalometanos nas estações de tratamento.

Conforme já mencionado, o emprego de cloro como desinfetante na presença de compostos da classe III (precursores) determina o aparecimento de trihalometanos.

A formação desses compostos depende do tipo e concentração de precursores existentes, tempo de contato e temperatura da água como se pode observar pelas FIGURAS 10 a 13.(18)

2.5.1. Ozona

A ozona utilizada como desinfetante, isto é, em níveis inferiores a 5 mg/l apresenta as seguintes vantagens.(29)

- Não forma quantidades mensuráveis de trihalometanos;

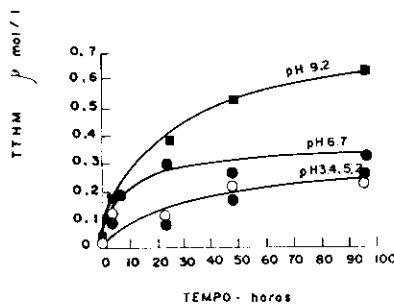


FIG. 12 : EFEITO DO pH (18) 1mg/l ÁCIDO HÚMICO ; 25°C DE 10 mg/l CLORO

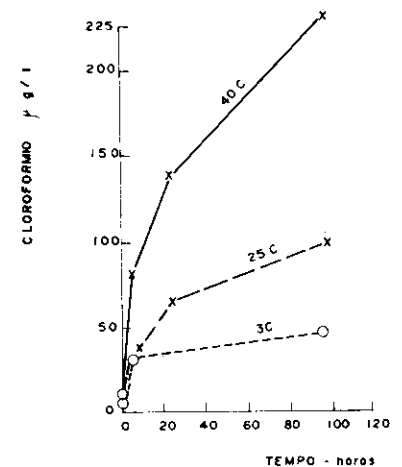


FIG. 13 : PRODUÇÃO DE CLOROFORMIO (18) pH 7 , 10 mg/l CLORO

- Reduz a concentração de trihalometanos já formados antes da ozonização;
- Reduz a concentração de precursores (medidos em termo de potencial de formação de trihalometanos).

Não se conhece ainda com detalhes outros produtos gerados pela utilização de ozona. Há algumas referências sobre a conversão de 2-propanol a acetona, a qual em seguida foi convertida a ácidos acético e oxálico, quando submetida à ação da ozona. Pequenas quantidades de formaldeído e ácido fórmico foram também detectadas em soluções de acetona, após ozonização.

2.5.2. Dióxido de cloro

A utilização de dióxido de cloro tem uma série grande de vantagens com relação ao cloro. Essas vantagens não são apenas relativas a formação de compostos indesejáveis mas também relativas a condições de eficiência e de operação, tais como efeito bactericida em faixa bastante extensa de pH, ação sobre esporos, destruição de compostos fenólicos, remoção de cor, etc . . .

Com relação a compostos orgânicos o dióxido de cloro apresenta as seguintes vantagens principais:

- Não forma trihalometanos;
- A utilização de dióxido de cloro mais excesso de cloro (que é o caso mais comum nas estações de tratamento) resulta na formação de menores concentrações de trihalometanos do que quando se usa apenas cloro. (Ver FIGURA Nº 14).

As desvantagens inerentes a utilização do dióxido de cloro são as seguintes:

- Sendo um produto muito instável, necessita ser gerado no próprio local. A reação de clorito de sódio (NaClO_2) com ácido sulfúrico ou clorídrico produz dióxido de cloro sem a presença de cloro,

mas essa reação não é eficiente. Portanto, o dióxido de cloro é usualmente gerado através da reação de clorito de sódio com cloro.

Como essa reação ocorre melhor a pH baixo, excesso de cloro é usualmente utilizado para reduzir o pH. Essa condição leva à produção de uma mistura de dióxido de cloro com cloro o que não é interessante, do ponto de vista da produção de trihalometanos.

- Um dos possíveis produtos da reação de dióxido de cloro com compostos orgânicos naturais é o ion clorito cuja toxicidade vem sendo considerada como relativamente alta.
- Custo de operação e utilização bastante alto para as condições brasileiras.

2.5.3. Cloraminas

Dos 80 sistemas levantados em 1975, nos Estados Unidos(30), 10 utilizavam cloraminas para desinfecção da água distribuída. A concentração total de trihalometanos encontrada nessas águas variou entre 1 a 81 $\mu\text{g}/\text{l}$ (abaixo portanto do limite de 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ estabelecido pela EPA), com uma média de 19 $\mu\text{g}/\text{l}$. As outras instalações que utilizam cloração no "breakpoint" apresentaram concentrações entre 1 a 472 $\mu\text{g}/\text{l}$ com média de 72 $\mu\text{g}/\text{l}$.

As cidades que utilizam cloramina e que apresentaram concentrações elevadas de trihalometanos, empregavam cloro livre antes da adição de amônio. É o caso, por exemplo, de Kansas City Water Works (total THM = 34 $\mu\text{g}/\text{l}$ na época da medição) que mantém na água um residual de cloro livre 5 horas antes de adicionar amônia. A FIGURA Nº 15 mostra a formação de trihalometanos quando o cloro livre e cloraminas são utilizados, em função do tempo de contato.(29)

Uma outra grande vantagem da utilização de cloraminas é a prevenção da formação de

trihalometanos durante o período de reservação e distribuição.(31), (32)

2.6. OPERAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO E VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TRIHALOMETANOS NOS SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO.

A operação conveniente das estações de tratamento de água no que se refere ao ponto de aplicação do desinfetante influi sobre a concentração final de trihalometanos.

Na ETA de Warran da Bristol County Water Company em Rhode Island, USA (tratando 6000 m^3/dia e consistindo de clarificador-floculadores, sedimentadores, filtração e desinfecção) o ponto de aplicação de cloro foi transferido da entrada para saída do sedimentador reduzindo a dosagem de cloro de 5,5 mg/l para 2,4 mg/l . A concentração final de trihalometano foi reduzida de 209 $\mu\text{g}/\text{l}$ para 51 $\mu\text{g}/\text{l}$ (remoção de 76%).(33)

Essa é uma operação que deve ser tentada em todas as estações de tratamento, uma vez que é bastante provável que parte dos precursores possam ser adsorvidos nos flocos removidos no decantador.

Outro aspecto que deve ser considerado com cuidado pelos operadores ou responsáveis pela qualidade da água distribuída é relativa à variação de concentração dos trihalometanos durante a estocagem e no sistema de distribuição.(34)

Estudos efetuados durante um ano na Southern Water Authority, Southampton, Inglaterra(7) demonstraram um aumento substancial de trihalometanos no sistema de distribuição sempre que a água tratada continha cloro residual precursores ou ambos.

Os levantamentos efetuados indicaram um acréscimo de 75% de trihalometanos durante 7 dias de estocagem da água a 20° C. Com temperaturas e tempos de estocagem maiores demonstrou-se a tendência de maiores acréscimos na concentração de trihalometanos.

Essa condição demonstra que as amostras para análise de trihalometanos devem ser retiradas diretamente dos pontos de consumo se realmente se pretende prover os consumidores de uma proteção contra esses compostos orgânicos.

2.7. COMBINAÇÃO DE OPERAÇÕES E PROCESSOS

Dependendo das características da água a ser tratada, diversas operações e processos unitários podem ser agregados para atender a determinados objetivos fixados para o tratamento.

A FIGURA Nº 16, por exemplo,(35) demonstra a utilização de um sistema convencional de coagulação-floculação-sedimentação-filtração associado a uma câmara de ozonização.

A aplicação de Cl_2 e NH_3 à montante dos floculadores, forma cloraminas que, além de não reagir com os precursores orgânicos, previne o crescimento de lodo nas paredes dos decantadores. Apenas após a oxidação dos compostos orgânicos remanescentes, através da câmara de ozonização, são efetuadas as aplicações de Cl_2 e NH_3 para desinfecção final, gerando uma água praticamente livre de compostos orgânicos.

A FIGURA Nº 17 mostra um sistema avançado construído pelo Orange County Water District da Califórnia, Estados Unidos, para melhorar a qualidade do efluente de uma estação de tratamento de esgotos domésticos

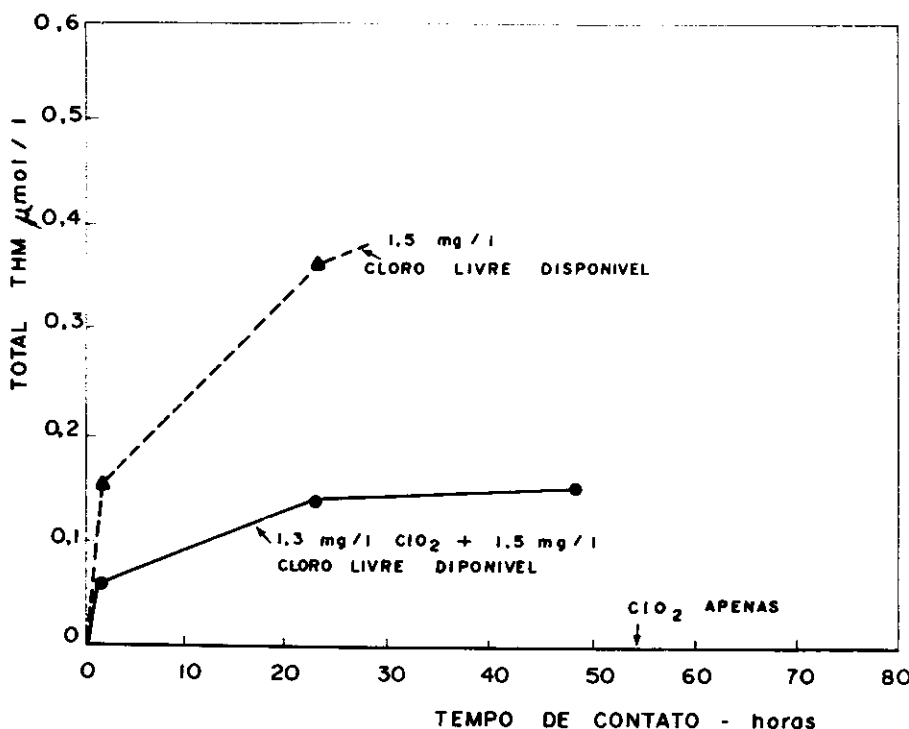


FIG. 14: FORMAÇÃO DE THM POR ClO_2 E EXCESSO DE CLORO (29)

a fim de utilizá-lo como recarga de lençol e eventualmente para reuso indireto como a água potável. (36)

O sistema consta de coagulação-floculação com cal, clarificação, "stripping" de amônia, recarbonetação, filtração, carvão ativado, osmose reversa e desinfecção por cloro.

O sistema se mostrou eficiente na remoção de grande quantidade de compostos orgânicos existente em diminutas concentrações.

3. RECOMENDAÇÕES

- Efetuar campanhas de caracterização e quantificação de compostos orgânicos nos mananciais utilizados para abastecimento de água potável considerados importantes. Prioridade deve ser dada a mananciais superficiais situados em áreas altamente industrializadas, áreas densamente habitadas, áreas agrícolas e áreas cobertas por vegetação intensa. Como segunda prioridade devem ser considerados os mananciais subterrâneos.
- Efetuar campanhas de caracterização e quantificação de compostos orgânicos na água de abastecimento público, principalmente nos sistemas que utilizam mananciais superficiais em áreas consideradas prioritárias no item anterior.
- Em função dos levantamentos efetuados, verificar a necessidade de promover estudos relativos à complementação da legislação vigente, visando a proteção do usuário dos sistemas de distribuição de água potável dos possíveis efeitos da ingestão de compostos tóxicos e/ou carcinogênicos.

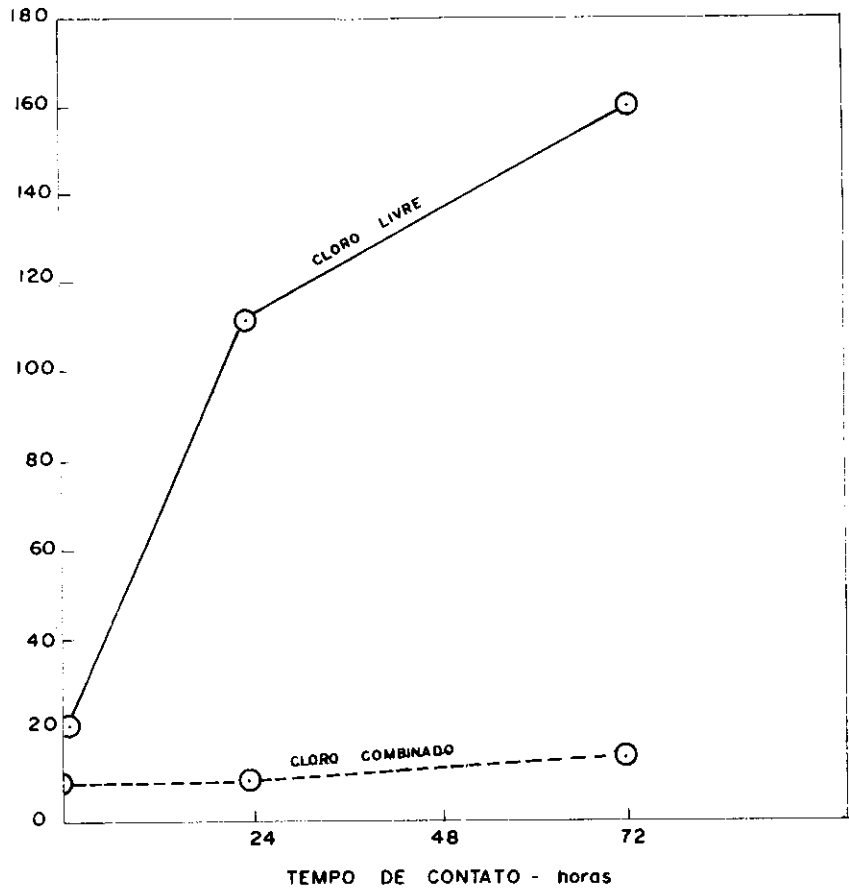


FIG. 15 : COMPARAÇÃO ENTRE CLORO LIVRE E COMBINADO NA FORMAÇÃO DE THM (29)

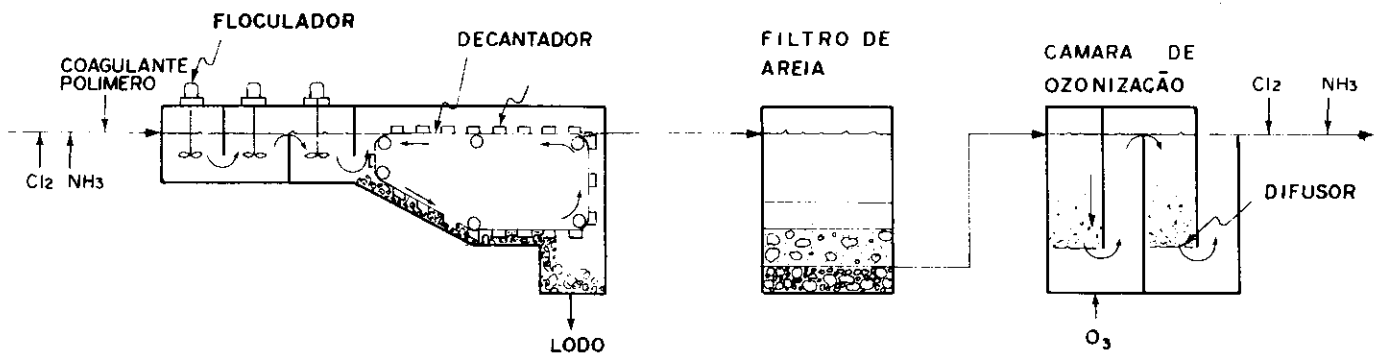


FIG. 16 : SISTEMA COMBINADO ENGBRANDO TRATAMENTO CONVENCIONAL E REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGANICOS (35)

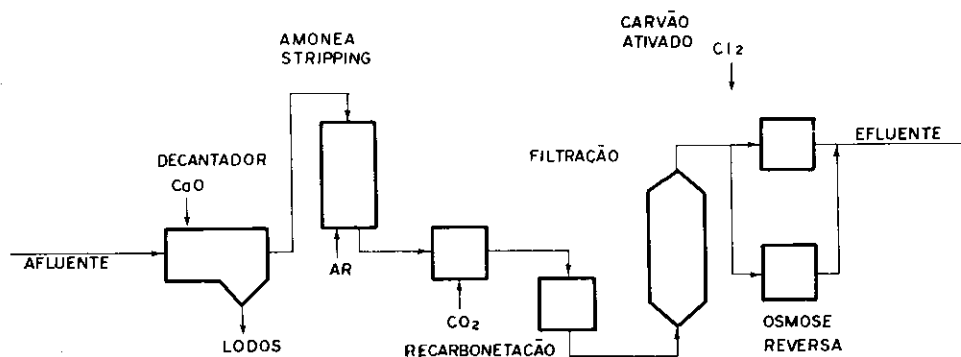


FIG. 17 : TRATAMENTO AVANÇADO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGANICOS DE EFLUENTE DE TRATAMENTO BIOLÓGICO (36)

- d. Em função dos levantamentos efetuados, realizar estudos de tratabilidade visando a remoção e controle dos compostos orgânicos por processos, operações unitárias e sistemas considerados viáveis dentro da realidade técnico-econômico-social do Brasil.
- e. Desenvolver programas de pesquisa para determinar, dentro das condições brasileiras, os efeitos secundários dos sistemas de tratamento de água sobre a qualidade da água.
- Aspectos a serem considerados são os seguintes:
- Formação de sub-produtos gerados pela aplicação de oxidantes tais como ozona e pela aplicação de cloraminas;
 - Remoção de oligoelementos essenciais nos sistemas de tratamento utilizados para a remoção de traços de compostos orgânicos.
 - f. Divulgar os trabalhos de pesquisa orientando os projetistas e as firmas de consultoria no sentido de dotar as estações de tratamento de água com flexibilidade suficiente, principalmente no que se refere a desinfectantes utilizados e seus respectivos pontos de aplicação.
 - g. Orientar e estimular os operadores e responsáveis por estações de tratamento e sistemas de distribuição de água no sentido de que, identifiquem as concentrações de compostos orgânicos, principalmente trihalometanos nas diversas etapas do tratamento e nos diversos pontos dos sistemas de distribuição, e procurem minimizar a formação desses compostos através de alterações que considerem viáveis nos sistemas que operam.

REFERÊNCIAS

- 1 – Cameron, C.D.; Hoehn, R.C.; Strimaitis, J.R. *Organic Contaminants in Raw and Finished Water*. J. AWWA, Vol. 66, nº 8, pg. 519 – 523, Setembro 1974.
- 2 – *Health Effects relating to Direct and Indirect Re-use of waste-water for Human Consumption*. Report of an International Working Meeting held at Amsterdam the Netherlands from 13 to 16 January 1975, Technical Paper nº 7, September 1975.
- 3 – *National Organics Monitoring Survey*. Office of Water Supply – United States Environmental Protection Agency, 1977.
- 4 – Pandygraft, G.W.; Schlegel, F.E.; Huston, M.J. *Organics in Drinking Water: A Health Perspective*. J. AWWA, March 1979.
- 5 – Glaze, W.H.; Rawley, R. *A Preliminary Survey of Trihalomethane Levels in Selected East Texas Water Supplies*. J. AWWA, September 1979.
- 6 – Hoehn, R.C.; Randall, C.W.; Bell, F.A. Jr.; Shaffer, T.B. *Trihalomethanes and Viruses in a Water Supply*. J. ASCE, Environmental Engineering Division, October 1977.
- 7 – Brett, R.W.; Calverley, R.A. *A One Year Survey of Trihalomethane Concentration Changes Within a Distribution System*. J. AWWA, September 1979.
- 8 – Tardiff, R.G. *Health Effects of Organics: Risk and Hazard Assessment of Ingested Chloroform*. J. AWWA, December 1977.
- 9 – Dallaire, G. *Are Cities doing enough to remove cancercausing chemicals from drinking water?* Civil Engineering – ASCE, September 1977.
- 10 – Truhaut, R.; Gak, J.C.; Graillot, C. *Recherches Sur les Risques Pouvant Resulter de la Pollution Chimique des Eaux D'alimentation*. I e II, Water Research, Vol. 13, Number 8, 1979.
- 11 – Hespanhol, I. *Pesquisa e Desenvolvimento – Resíduos Líquidos Industriais e seu Tratamento*. Programa de Pesquisas da CETESB de Apoio Tecnológico às Indústrias. Seminário sobre Tecnologia Brasileira Aplicada à Solução de Problemas de Saneamento Ambiental – CETESB, Agosto 1977.
- 12 – *Interim Treatment Guide for Controlling Organic Contaminants in Drinking Water Using Granular Activated Carbon*. Water Supply Research Division Municipal Environmental Research Laboratory. Office of Research and Development. U.S. – Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, January 1978.
- 13 – Kavanaugh, M.C. *Modified Coagulation for Improved Removal of trihalomethane Precursors*. J. AWWA, November 1978.
- 14 – Hall, E.S.; Packham, R.F. *Coagulation of Organic Color with Hydrolyzing Coagulants*. J. AWWA, September 1965.
- 15 – Black, A.P. et alii. *Itoichiometry of the Coagulation of Color – Causing Organic Compounds with Ferric Sulfate*. J. AWWA, October 1963.
- 16 – Babcock, D.B.; Singer, P. *Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acids*. J. AWWA, March 1979.
- 17 – Robinson Jr., C.N. *Cationic Polyelectrolytes Reduce Organic Matter in Turbid Surface Waters*. J. AWWA, April 1979.
- 18 – *Interim Treatment Guide for the Control of Chloroform and other Trihalomethanes*. Water Supply Research Division, Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268, June 1976.
- 19 – Weber Jr., W.J. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley Interscience – 1972.
- 20 – Culp, R.L.; Wesner, G.M.; Culp, G.L. *Handbook of Advanced Wastewater Treatment*. Second Edition Van Nostrand Reinhold Environmental Engineering Series – 1978.
- 21 – Pandygraft, G.W. et alii. *The EPA – Proposed Granular Activated Carbon Treatment Requirement: Panacea or Pandora's Box?* J. AWWA, February 1979.
- 22 – Hyndshaw, A.Y. *Activated Carbon to Remove Organic Contaminants from Water*. J. AWWA, May 1972.
- 23 – McGuire, M.J.; Suffet, I.H. *Adsorption of Organics from Domestic Supplies*. J. AWWA, November 1978.
- 24 – Miller, G.W.; Rice, R.G. *European Water Treatment Practices – The promise of biological Activated Carbon*. Civil Engineering – ASCE, February 1978.
- 25 – Rice, R.G.; Gomella, C.; Miller, G.W. Roven, France. *Water Treatment Plant: Good Organics and Ammonia removal with no need to regenerate Carbon Beds*. Civil Engineering – ASCE. May 1978.
- 26 – Anderson, C.T.; Maier, W.J. *Trace Organics Removal by Anion Exchange Resins*. J. AWWA, May 1979.
- 27 – Miller, G.W.; Rice, R.G. *European Water Treatment Practices – Their experience with ozone*. Civil Engineering – ASCE, January 1978.
- 28 – Rook, J. *Haloforms in Drinking Water*. J. AWWA, March 1976.
- 29 – *Ozone, Chlorine Dioxide and Chloramines as Alternatives to chlorine for Disinfection of Drinking Water*. State-of-the-Art, Water Supply Research, Office of Research, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 45268, November 1977.
- 30 – Symons, J.M. et alii. *National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics in Drinking Waters*. Water Supply Research Laboratory and Methods Development and Quality Assurance Laboratory, National Environmental Research Center, US. EPA, Cincinnati, Ohio 45268. J. AWWA, November 1975.
- 31 – Brodtmann, N.V.; Russo, P.J. *The use of Chloramine for Reduction of Trihalomethanes and Disinfection of Drinking Waters*. J. AWWA, January 1979.
- 32 – Moore, G.S. et alii. *A Statistical Model for Predicting Chloroform Levels in Chlorinated Surface Water Supplies*. J. AWWA, January 1979.
- 33 – Blanck, C.A. *Trihalomethane Reduction in Operating Water Treatment Plants*. J. AWWA, September 1979.
- 34 – Kissinger, L.D.; Fritz, J.S. *Analytical Notes Analysis of Drinking Water for Haloforms*. J. AWWA, August 1976.
- 35 – Siemak, R.C. et alii. *How to Reduce Trihalomethanes in Drinking Water*. Civil Engineering – ASCE. February 1979.
- 36 – Reinhard, M. et alii. *Trace Organics Removal by Advanced Waste Treatment*. J. of the Environmental Engineering Division – ASCE, August 1979.