

Concentrações de elementos químicos tóxicos em produtos químicos empregados no tratamento de águas de abastecimento público (*)

Adilson Clider Masini (1)
Clara Campos Cozza (2)

Resumo

Expõe as concentrações de elementos químicos tóxicos analisados nos produtos químicos utilizados no tratamento de água de abastecimento público, comparando-as com os limites americanos sugeridos no Water Chemicals Codex e Publicados pela National Academy Press Washington — D.C. 1982.

1 Introdução

A Sabesp-Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo desde 1970 vem controlando a qualidade dos produtos químicos utilizados no tratamento da água.

Iniciou com um controle simples no óxido e no hidróxido de cálcio (cal virgem e hidratada respectivamente) e no sulfato de alumínio granulado. Posteriormente sulfato de alumínio líquido, cloreto ferroso, hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio, (soda cáustica), ácido fluossilícico, carbonato de sódio, hexametafosfato de sódio, polieletrolito.

As especificações químicas e físicas destes produtos foram extraídas das normas americanas na AWWA-American Water Works Association.

Estas normas apresentam especificação quanto ao controle de produto químico; porém, no campo da toxicidade, não citam claramente os valores máximos de elementos químicos tóxicos e nem especificam quais deveriam ser controlados com maior frequência.

Em 1982, a National Academy Press publicou o Water Chemicals Codex, um estudo elaborado pelo Committee on Water Treatment Chemicals, Food and Nutrition Board, Assembly of Life Sciences e National Research Council, aprovado pelo Governing Board of the National Research Council, cujos membros são provenientes do Council of the National Academy of Engineering e National Academy of Engineering e Institute of Medicine, patrocinado pe-

lo Environmental Protection Agency, propondo limites de elementos e substâncias químicas tóxicas em 34 produtos usados no tratamento de águas para abastecimento público.

As sugestões contidas neste estudo foram acatadas e, desde 1983, a Divisão de Laboratórios da Sabesp-Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, através do seu laboratório de análises físico-químicas, vem efetuando o controle dos elementos químicos tóxicos em todos os produtos adicionados no tratamento da água, com exceção do cloro.

2 Objetivo

Pretende-se, com este estudo, divulgar os elementos químicos tóxicos e os níveis de concentração encontrados nos diversos produtos químicos empregados no tratamento de águas para abastecimento público, bem como alertar, em certos casos, para as concentrações elevadas e a frequência com que aparecem.

3 Produtos químicos estudados

O Quadro 1 relaciona os produtos que foram analisados, com os elemen-

tos químicos tóxicos prováveis de serem neles encontrados (segundo o Water Chemicals Codex).

4 Amostragem

A amostragem foi efetuada de acordo com as normas da AWWA referentes a cada produto químico.

5 Preparação analítica das amostras

O tratamento analítico das amostras não permitiu que fossem alteradas as concentrações dos elementos tóxicos, ou seja, não houve pré-tratamento das amostras e os teores analisados são valores que aparecem no produto bruto a ser adicionado no tratamento das águas.

6 Métodos analíticos

Para os elementos bário, cádmio, chumbo, cromo total e prata empregou-se espectrofotometria de absorção atômica; para arsênio e mercúrio, métodos colorimétricos (dietylídrito-carbamato de prata e ditizona, respectivamente para arsênio e mercúrio) e,

Quadro 1 — Relação dos Produtos Químicos e dos Elementos Químicos Tóxicos Analisados

Produto Químico	Elemento Químico Analisado no Produto							
	As	Cd	Pb	Cr	Hg	Ag	Se*	F-
Cloreto de ferro III (cloreto ferroso)	x	x	x	x	x	x	x	-
Sulfato de alumínio granulado	x	x	x	x	x	x	x	-
Sulfato de alumínio líquido	x	x	x	x	x	x	x	-
Hidróxido de cálcio (cal hidratada)	x	x	x	x	-	x	x	x
Óxido de cálcio (cal virgem)	x	x	x	x	-	x	x	x
Ácido fluossilícico	x	-	x	-	-	-	-	-
Hidróxido de sódio (soda cáustica)	-	-	-	-	x	-	-	-
Hipoclorito de sódio **	-	-	-	-	x	-	-	-

* Elemento químico tóxico indicado pelo Water Chemicals Codex, para ser controlado, porém, neste trabalho não foi analisado.

** Não consta na lista dos produtos químicos do Water Chemicals Codex.

* Elemento analisado

- Elemento não analisado

(1) Químico-chefe da Divisão de Laboratórios da Sabesp.

(2) Química da Sabesp.

(*) Apresentado no 14.º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental — São Paulo — set/87

Quadro 2 — Cloreto de Ferro III — FeCl₃ (Cloreto Férrico)

Elemento químico analisado	Fornecedor A						
	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb
% de amostras onde o elemento foi detectado	81	104	100	88	62	104	
% de amostras onde o elemento não foi detectado	20	1	1	zero	49	zero	
de amostras onde o elemento foi detectado	80	99	99	100	56	100	
Média dos resultados detectados em mg/kg	1,7	1,5	3,6	183	0,2	1,6	
Valor máximo detectado, em mg/kg	4,4	2,3	185	1748	1,4	1,4	
RMIC-NAS/CWTC (mg/kg) para doses máximas de 150 mg/l de FeCl ₃ na água a ser tratada	80	20	80	80	3	80	

Quadro 6 — Sulfato de Alumínio líquido Al₂(SO₄)₃nH₂O

Elemento químico analisado	Fornecedor C							Fornecedor E						
	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb
% de amostras onde o elemento foi detectado	13	92	95	80	15	84	zero	97	95	75	7	95		
% de amostras onde o elemento não foi detectado	64	1	zero	1	77	10	97	1	2	4	80	11		
% de amostras onde o elemento foi detectado	13	99	100	99	16	89	-	95	98	95	7	90		
Média dos resultados detectados, em mg/kg	1,3	0,3	5,6	1,5	0,4	0,4	-	0,3	1,8	1,4	0,2	0,4		
Valor máximo detectado, em mg/kg	1,6	1,6	13	4,7	1,9	5,2	-	1,6	16	2,5	0,3	4,0		
RMIC-NAS/CWTC (mg/kg) para doses máximas de 150 mg/l de Al ₂ (SO ₄) ₃ nH ₂ O na água a ser tratada	30	7	30	30	1	30	30	7	30	30	1	30		

Quadro 3 — Sulfato de Alumínio Granulado Al₂SO₄.nH₂O

Elemento químico analisado	Fornecedor B							Fornecedor C						
	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb
% de amostras onde o elemento foi detectado	17	18	15	27	37	37	31	31	27	24	31	30		
% de amostras onde o elemento não foi detectado	19	zero	zero	1	33	1	15	zero	zero	zero	17	1		
% de amostras onde o elemento foi detectado	47	100	100	96	53	97	61	100	100	100	65	57		
Média dos resultados detectados em mg/kg	1,7	2,7	7,5	1,7	0,1	0,6	1,8	0,5	5,6	1,7	0,5	3,6		
Valor máximo detectado em mg/kg	2,4	3,6	16	4,9	2,1	6,3	2,9	1,9	12	3,2	2,0	2,5		
RMIC-NAS/CWTC (mg/kg) para doses máximas de 150 mg/l de Al ₂ (SO ₄) ₃ nH ₂ O na água a ser tratada	30	7	30	30	1	30	30	7	30	10	1	30		

Quadro 4 — Sulfato de Alumínio Granulado Al₂SO₄.nH₂O

Elemento químico analisado	Fornecedor D							Fornecedor E						
	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb
% de amostras onde o elemento foi detectado	65	66	62	59	64	65	34	35	35	27	35	34		
% de amostras onde o elemento não foi detectado	36	zero	zero	1	61	2	28	zero	zero	1	34	zero		
% de amostras onde o elemento foi detectado	54	100	100	98	52	97	55	100	100	96	51	100		
Média dos resultados detectados em mg/kg	1,3	0,4	5,5	1,4	0,4	0,5	1,5	0,5	5,4	1,6	0,2	0,6		
Valor máximo detectado em mg/kg	2,1	1,0	14	3,2	0,63	3,2	2,4	1	1,6	3,1	0,2	2,2		
RMIC-NAS/CWTC (mg/kg) para doses máximas de 150 mg/l de Al ₂ (SO ₄) ₃ nH ₂ O na água a ser tratada	30	7	30	30	1	30	30	7	30	30	1	30		

Quadro 5 — Sulfato de Alumínio Líquido Al₂(SO₄)₃nH₂O

Elemento químico analisado	Fornecedor D							Fornecedor E						
	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb
% de amostras onde o elemento foi detectado	4	96	105	99	4	65	20	92	91	74	6	85		
% de amostras onde o elemento não foi detectado	93	1	zero	2	92	11	73	1	zero	2	87	6		
% de amostras onde o elemento foi detectado	4	99	100	99	4	89	22	99	100	97	7	93		
Média dos resultados detectados em mg/kg	1,7	0,3	4,5	1,0	0,5	0,4	1,2	0,3	5,2	1,6	0,1	0,4		
Valor máximo detectado em mg/kg	3,2	0,6	16	2,3	1,2	6,3	1,6	3,6	13	4,9	0,2	5,2		
RMIC-NAS/CWTC (mg/kg) para doses máximas de 150 mg/l de Al ₂ (SO ₄) ₃ nH ₂ O na água a ser tratada	30	7	30	30	1	30	30	7	30	30	1	30		

para fluoreto, o método potenciométrico através de eletrodo seletivo.

7 Resultados obtidos

Nos Quadros 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15 constam as médias das concentrações dos elementos químicos tóxicos encontrados nos pro-

dutos analisados, o número de amostras onde os elementos foram e onde não foram detectados, os valores máximos analisados e os limites sugeridos do Water Chemicals Codex. RMIC-NAS/CWTC — Recommended Maximum Impurity Content — National Academy of Sciences/Committee on Water Treatment Chemicals.

Quadro 7 — Hidróxido de Cálcio — Ca(OH)₂ (cal hidratada)

Elemento químico analisado	Fornecedor F							Fornecedor G						
	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb
% de amostras onde o elemento foi detectado	zero	27	4	8	zero	zero	zero	28	10	11	zero	zero	zero	
% de amostras onde o elemento não foi detectado	78	47	73	58	74	13	80	49	51	54	57	77	12	
% de amostras onde o elemento foi detectado	-	36	5	13	-	-	-	36	14	16	-	-	-	
Média dos resultados detectados em mg/kg	-	1,2	23	7,4	-	-	-	1,3	26	7	-	-	-	
Valor máximo detectado, em mg/kg	-	1,3	27	15	-	-	-	2,7	33	17	-	-	-	
RMIC-NAS/CWTC (mg/kg) para doses máximas de 650 mg/l de Ca(OH) ₂ em água a ser tratada	10	2	10	10	10	*	10	2	10	10	10	10	*	

* Não foi estabelecido o RMIC para fluoreto. Todo fornecedor de cal deve analisar seu material e fazer constar no certificado o teor de fluoreto.

Quadro 8 — Hidróxido de Cálcio — Ca(OH)₂ (cal hidratada)

Elemento químico analisado	Fornecedor H							Fornecedor I						
	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb	As	Ca	Fe	Cr	Hg	Ag	Pb
% de amostras onde o elemento foi detectado	zero	22	4	6	zero	zero	zero	29	8	7	zero	zero	zero	
% de amostras onde o elemento não foi detectado	57	30	45	35	52	10	93	63	81	73	92	73		
% de amostras onde o elemento foi detectado	-	42	8	15	-	-	-	32	9	9	-	-	-	
Média dos resultados detectados em mg/kg	-	1,1	30	8,1	-	-	-	1,2	26	7,8	-	-	-	
Valor máximo detectado, em mg/kg	-	2,0	39	23	-	-	-	3,3	44	23	-	-	-	
RMIC-NAS/CWTC (mg/kg) para doses máximas de 650 mg/l de Ca(OH) ₂ em água a ser tratada	10	2	10	10	10	*	10	2	10	10	10	10	*	

* Não foi estabelecido o RMIC para fluoreto. Todo fornecedor de cal deve analisar seu material e fazer constar no certificado o teor de fluoreto.

8 Conclusões

Com exceção de cloreto de ferro III (cloreto férrico), em uma pequena porcentagem de amostras dos produtos químicos analisados foram detectadas concentrações de elementos químicos tóxicos acima dos limites

Quadro 10 — Hidróxido de Cálcio — Ca(OH)₂ — (cal hidratada)

Elemento químico analisado	Fornecedor L						
	As	Cd	Pb	Cr	Ag	F	
% de amostras onde o elemento foi detectado	240	7	2	5	240	240	
% de amostras onde o elemento não foi detectado	34	24	29	22	31	4	
% de amostras onde o elemento foi detectado	-	23	6	21	+	-	
Média dos resultados detectados, em mg/kg	-	1,0	27	5,1	-	-	
Valor máximo detectado, em mg/kg	-	1,3	33	10	-	-	
RMIC-NaS/CWTC (mg/kg)	10	2	10	10	10	*	
Tara dosagem máxima de 650 mg/l de Ca(OH) ₂ em água a ser tratada.							

* Não foi estabelecido o RMIC para fluoreto. Todo fornecedor de cal deve analisar seu material e fazer constar no certificado o teor de fluoreto.

Quadro 11 — Óxido de Cálcio CaO (cal virgem)

Elemento químico analisado	Fornecedor E							Fornecedor R						
	As	Cd	Pb	Cr	Ag	F	As	Cd	Pb	Cr	Ag	F		
% de amostras onde o elemento foi detectado	zero	2	2	1	zero	**	zero	34	9	9	1	zero		
% de amostras onde o elemento não foi detectado	18	16	16	17	18	**	102	68	90	78	101	15		
% de amostras onde o elemento foi detectado	-	11	11	6	-	-	-	33	9	10	1	-		
Média dos resultados detectados, em mg/kg	-	1,3	33	10	-	-	-	1,0	22	7,5	6,7	-		
Valor máximo detectado, em mg/kg	-	1,2	40	10	-	-	-	2,7	27	21	6,7	-		
RMIC-NaS/CWTC (mg/kg)	10	2	10	10	10	*	10	2	10	10	10	*		
Tara dosagem máxima de 650 mg/l de CaO em água a ser tratada														

* Não foi estabelecido o RMIC para fluoreto. Todo fornecedor de cal deve analisar seu material e fazer constar no certificado o teor de fluoreto.

** Nenhuma amostra de cal da firma M teve o teor de fluoreto analisado.

Quadro 12 — Óxido de Cálcio CaO (cal virgem)

Elemento químico analisado	Fornecedor I							For. + el. F J						
	As	Cd	Pb	Cr	Ag	F	As	Cd	Pb	Cr	Ag	F		
% de amostras onde o elemento foi detectado	zero	32	9	11	zero	zero	-	35	9	10	2	zero		
% de amostras onde o elemento não foi detectado	99	67	87	74	99	15	98	62	65	72	95	15		
% de amostras onde o elemento foi detectado	-	32	9	13	-	-	-	36	12	12	2	-		
Média dos resultados detectados, em mg/kg	-	1,1	25	7,7	-	-	-	1,1	28	7,6	5,6	-		
Valor máximo detectado, em mg/kg	-	1,3	46	22	-	-	-	2,7	63	21	6,7	-		
RMIC-NaS/CWTC (mg/kg)	10	2	10	10	10	*	10	2	10	10	10	*		
Tara dosagem máxima de 650 mg/l de CaO em água a ser tratada														

* Não foi estabelecido o RMIC para fluoreto. Todo fornecedor de cal deve analisar seu material e fazer constar no certificado o teor de fluoreto.

sugeridos pelo Water Chemicals Codex.

No cloreto de ferro III foram encontrados valores elevados de cromo e chumbo; porém, como foi explicado no item 5 (acima), os teores analisados estão presentes no produto químico bruto. A preparação analítica da amostra, sugerida no Water Chemicals Codex, impõe uma neutralização com hidróxido de sódio até pH 6,0, seguida de filtração. Esta preparação simula praticamente o pH que ocorre no tratamento da água com o produto. Tanto neste filtrado quanto na água filtrada, tratada com o cloreto de ferro III, não se detectaram os elementos químicos tóxicos.

Para maior segurança, deve ser dado um alerta às indústrias produtoras de cloreto de ferro III quanto às matérias-primas que utilizam na obtenção deste produto químico, visando minimizar a presença indesejável dos elementos químicos tóxicos no produto final.

9 Agradecimento

A Márcia Terezinha Bocalão Credidio e equipe de técnicos do laboratório de Análises Físico-Químicas da Sabesp, pela dedicação nas análises, sem as quais o trabalho não teria sido concretizado.

Quadro 13 — Óxido de Cálcio CaO (cal virgem)

Elemento químico analisado	Fornecedor L					
	As	Cd	Pb	Cr	Ag	F
% de amostras onde o elemento foi detectado	zero	4	1	1	zero	zero
% de amostras onde o elemento não foi detectado	29	22	25	19	25	4
% de amostras onde o elemento foi detectado	-	15	5	14	-	-
Média dos resultados detectados, em mg/kg	-	1,3	33	5,1	-	-
Valor máximo detectado, em mg/kg	-	2,0	33	5,3	-	-
RMIC-NaS/CWTC (mg/kg)	10	2	10	10	10	*
Tara dosagem máxima de 650 mg/l de CaO em água a ser tratada						

* Não foi estabelecido o RMIC para fluoreto. Todo fornecedor de cal deve analisar seu material e fazer constar no certificado o teor de fluoreto.

Quadro 14 — Ácido Fluossilícico — H₂SiF₆

Elemento químico analisado	Fornecedor S			Fornecedor R			Fornecedor C		
	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As
% de amostras onde o elemento foi detectado	6	1	24	2	2	zero			
% de amostras onde o elemento não foi detectado	58	59	34	53	15	17			
% de amostras onde o elemento foi detectado	9	2	41	4	12	-			
Média dos resultados detectados em mg/kg	4,2	-	4,2	-	7,6	-			
Valor máximo detectado, em mg/kg	6,0	77	10	44	7,8	-			
RMIC-NaS/CWTC (mg/kg)	1,125	2,125	2,125	2,125	1,125	2,125			
Tara dosagem máxima de 1,7 de H ₂ SiF ₆ na água									

Quadro 15 — Hidróxido de Sódio NaOH (soda cáustica) e Hipoclorito de sódio NaOCl

Elemento químico analisado	NaOH			NaOCl 71%		
	Fornecedor 0	Fornecedor A	Fornecedor I	Fornecedor C	Fornecedor A	Fornecedor F
% de amostras onde o elemento foi detectado	zero	zero	zero	zero	zero	2
% de amostras onde o elemento não foi detectado	4	1	5	2	22	15
% de amostras onde o elemento foi detectado	-	-	-	-	-	13
Média dos resultados detectados em mg/kg	-	-	-	-	-	0,65
Valor máximo detectado, em mg/kg	-	-	-	-	-	2,0
RMIC-NaS/CWTC (mg/kg)	2	2	2	-	-	-
Tara dosagem máxima de 100 mg/l de NaOH em água a ser tratada						

* Não consta da lista de produtos do Water Chemicals Codex

10 Bibliografia

- COMITTEE ON TREATMENT CHEMICALS FOOD NUTRITION BOARD, ASSEMBLY OF LIFE, NATIONAL RESEARCH COUNCIL, Water Chemicals Codex, National Academy Press, Washington D.C., 1982.
- AWWA — Standard for Liquid Ferric Chloride — B 407, 83.
- AWWA — Standard for Aluminum Sulfate — Lump, Ground or Liquid B 403, 70.
- AWWA — Standard for Quicklime and Hydrated Lime B 202, 77.
- AWWA — Standard for Fluosilicic Acid — B 703, 71.
- AWWA — Standard for Soda Ash B 201, 80.
- AWWA — Standard for Hypochlorites B 300, 80.
- APHA-AWWA-WPCF — Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water — 16th Edition, 1985.