

Processo de pré-ozonização das águas

RUBENS FRANCISCO JÚNIOR
PAULO DOMINGOS ORTH

Engenheiros da Filsan Equipamentos e Sistemas, São Paulo.

Este é um estudo sobre os motivos para se utilizar ozônio como pré-tratamento da água. Segundo os autores, hoje em dia, com a contaminação crescente dos mananciais, a pré-ozonização apresenta-se cada vez mais como uma solução tanto para a produção da água industrial como para o consumo humano, de ótima qualidade, a custos competitivos.

Este artigo discute a ação combinada de ozônio com outros reagentes geralmente usados no tratamento de água. A ação combinada do ozônio com coagulantes constitui a parte principal deste trabalho; porém, serão incluídos outros aspectos. Este tipo de tratamento é cada vez mais utilizado e apresenta-se muito promissor. Combinação de ozonização com reagentes alcalinos é menos usada. O uso pode ser incrementado no futuro, pois apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados.

AÇÃO DO OZÔNIO EM METAIS PESADOS

Damez e Dernaucost desenvolveram estudo sobre esse tópico. O experimento mostra o pH necessário para a precipitação do hidróxido formado pelos diversos íons metálicos e sua redução após o uso de ozônio (vide tabela 1).

Normalmente, apenas uma pequena porção dos metais pesados encontrados nos mananciais está na forma iônica. Os complexos de metais são mais comuns. Essa relação é ilustrada pela água encontrada no Rio Sena: o chumbo encontrado está equilibrado com 25 ppb na forma iônica e 60 ppb na forma complexada. Na mesma água foram adicionadas 200 ppb na forma de sal do metal e, após 4 horas, 70% do sal estaria na forma complexada.

TABELA 1
Influência da ozonização para remoção de metais em solução

METAIS	pH DA SOLUÇÃO PARA COMPLETA (+ 99,5%) REMOÇÃO	
	CAL	CAL + OZÔNIO
ALUMÍNIO		7
CADMIO	10	10
CRÔMO	9	7
COBALTO	11	9
COBRE	9	7
FERRO	4	1
CHUMBO		5
MANGANES	9	6
NÍQUEL	11	10
PRATA	11	10
ZINCO	10	9

A ação do ozônio no complexo metálico é particularmente eficiente. Primeiro o metal é convertido à forma iônica e posteriormente é precipitado na forma de óxido ou hidróxido. Mallevile mostra que este processo se dá na presença de ácidos húmicos.

Shambaugh e Melnyk estudaram a ação do ozônio sobre os complexos Pb, Mn, Co, Ni, Ba, Zn (vide gráficos de 1 a 4). Eles demonstraram que esses metais em solução são rapidamente eliminados com ozonização. O uso combinado de ozonização/alcalinização é, particularmente, interessante. Com esta técnica, os metais pesados são eliminados a níveis aceitáveis, de acordo com as futuras normas da Comunidade Econômica Europeia (5 ug/l de cádmio, 1 um/l de mercúrio, 50 um/l de níquel e 50 um/l de chumbo).

UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO COM COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

É preferencial a aplicação desse tipo de tratamento quando a água a ser tratada apresenta grande quantidade de cor e baixa turbidez (água de lagos e represas).

A utilização desse sistema também é recomendada para águas que apresentem um volume elevado de algas (ex.: Planta Oeste de Moscou, capacidade 1.200.000m³/dia). O impacto da pré-ozonização neste tipo de tratamento permite um menor consumo de coagulantes, além da otimização dos sistemas de coagulação/decantação e filtração.

EFEITO NA COR

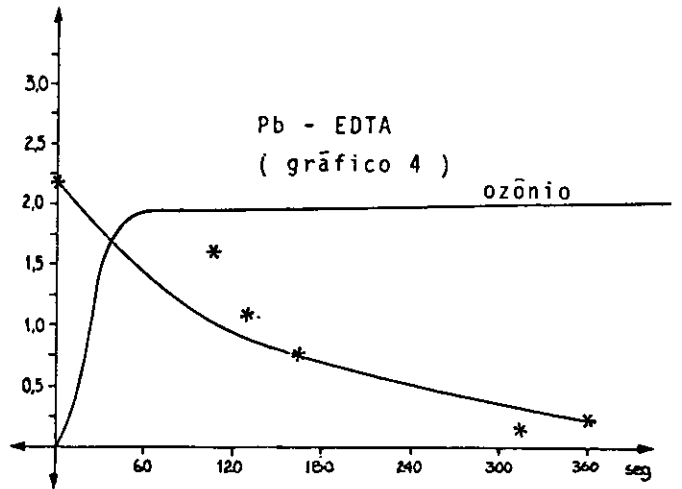
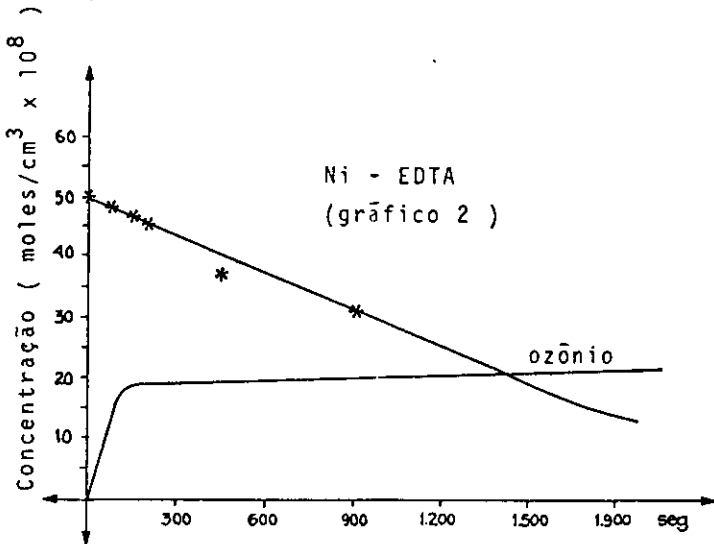
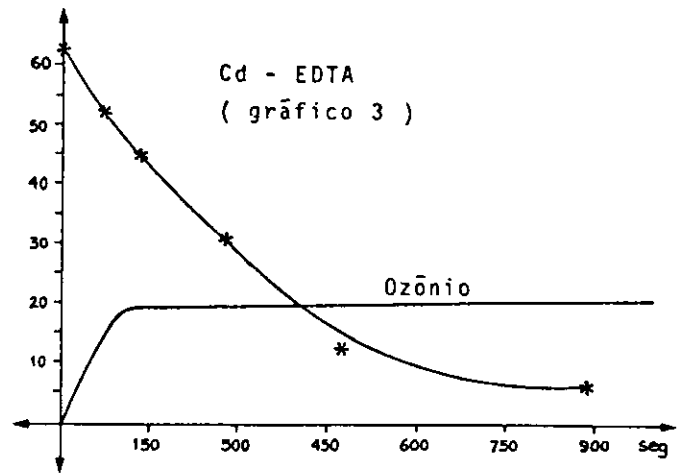
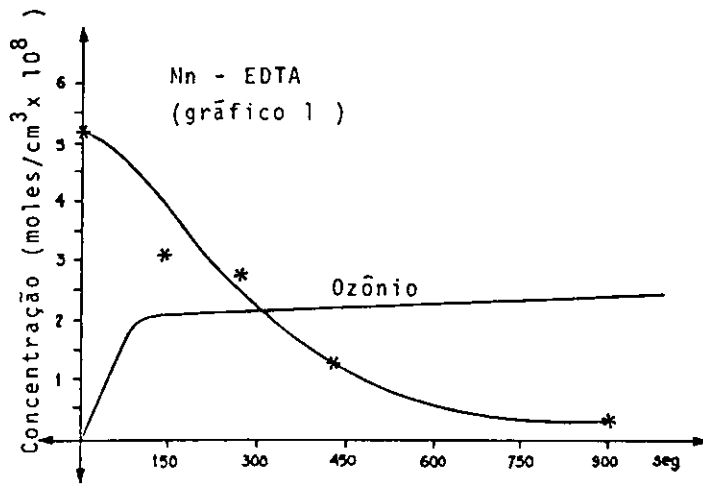
A grande eficiência na eliminação da cor é demonstrada numa série de trabalhos. Sua ação, em alguns casos, formando partículas decantáveis, é considerada suficiente. Este é o caso, por exemplo, da planta de Loch Tunet.

Em outros casos, a associação de ozônio com algum coagulante é necessária para a precipitação dos produtos geradores de cor. Geralmente, a dose de ozônio necessária é pequena. No caso da água da planta de Chartrain (Roanne, França) a dosagem de ozônio e sulfato de alumínio é respectivamente de 1,5 e 5 mg/l. A ação do ozônio é de "quebrar" as macromoléculas responsáveis pela cor. Algumas vezes estas macromoléculas têm origem natural, como, por exemplo, ácidos húmicos, ou são de origem sintética. Os produtos gerados após ozonização são moléculas polares menores, que são posteriormente adsorvidas em flocos. Kuhn *et alii* apontaram este fenômeno traçando a curva de absorção de ultravioleta depois de ozonizar água do Lago Constance, com cor gerada basicamente por ácidos húmicos. Após a ozonização, a água foi tratada com hidróxido de alumínio e carvão ativado, percebendo que as superfícies, possuindo cargas, adsorviam os produtos formados pela ozonização.

EFEITOS DA OZONIZAÇÃO NA CLARIFICAÇÃO DE ÁGUAS

Shoutheimer *et al* na Planta de Muilheir detectaram que a pré-ozonização de água com 1 mg/l de O₃ reduziu a turbidez de 2-1,2 para 0,8-0,4 FTU. Trussel *et al* obtiveram resultado similar com experiências com efluentes após tratamento secundário. Esse efeito, às vezes, pode não ser notado, caso exista um sistema de bombeamento que leve à quebra mecânica dos microflocos gerados pela pré-ozonização.

GRÁFICOS DE 1 A 4



O efeito da pré-ozonização no tamanho das partículas após a floculação foi medido a nível microscópico por Hodges *et Al.* Durante testes da adutora do Rio Owens, mediram-se número e tamanho médio das partículas após floculação; os resultados mostraram que a água, após tratamento com ozônio, apresenta um número maior de flocos por unidade de volume.

Além disso, nota-se um incremento no tamanho dos flocos causado por uma maior coesão entre as partículas. Nota-se que a pré-ozonização conduz a resultados de floculação/precipitação superiores àqueles com água sem antes receber tratamento oxidativo ou mesmo pré-clorados.

Hodges *et Al.* mostraram ainda que no tratamento de águas superficiais a pré-ozonização produz água de melhor qualidade após floculação/decantação e filtração do que com água pré-clorada.

Richard, testando água do Rio Sena (em Colombes), mostra que em baixas dosagens (0,2 mg/l) não são verificadas mudanças na turbidez da água pós-decantação; porém, em dosagem acima de 0,4 ppm, decai a absorção de U.V., conforme o aumento da dosagem de ozônio. Neste caso a dosagem de coagulantes necessária é diminuída sem perda da qualidade da água.

A economia de coagulantes foi uma das razões para que a Planta de Moscou optasse pela pré-ozonização.

REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA POR PRÉ-OSONIZAÇÃO

Em parágrafo anterior citamos o trabalho de Richard obtendo o decréscimo na absorção de ultravioleta com o aumento da dosagem de ozônio. Além desse parâmetro, ele acompanhou a

demanda de KMnO_4 na água tratada (oxidada, floculada, decantada e filtrada), encontrando uma menor DQO nas águas pré-ozonizadas.

Jean Checal, em Choisy-le-Roi (rio Sena), trabalhando com várias relações de ar/água, usou um sistema que é mostrado esquematicamente na figura 1. O sistema possui equipamentos de mistura rápida, floculação, decantação, filtração e pós-ozonização. Em uma linha se instalou uma pré-ozonização e na outra nenhum tipo de pré-tratamento. Nota-se claramente um menor consumo de coagulantes no sistema com pré-ozonização.

A influência da relação ar/água sobre a remoção de DQO não pode ser estabelecida.

Maier demonstra que floculação-decantação após ozonização aumenta a remoção do DQO. A figura 1 mostra perfeitamente esta relação.

Outro aspecto interessante percebido nesta planta-piloto e por outros operadores de plantas com pré-ozonização é a flotação de parte da DQO, que fica retida na espuma geradora.

Um aspecto muito importante é o efeito da pré-ozonização na posterior absorção da matéria orgânica por uma filtração em leito de carvão ativado. Esse tipo de tratamento usualmente aplicado em águas de superfície após clarificação (particularmente em Mulheir e Langenale, plantas na Alemanha Ocidental e Choisy-Le-Roi, planta da França).

No caso de tratamento de água de poço, o ozônio serve como "ativador biológico"; este é o caso da planta Ronen-La-Chapelle (leiaute está ilustrado na figura 2).

A água tratada por esta planta apresenta contaminação com 2-3 mg/l de NH_4 e aproximadamente 0,2 mg/l de Mn^{2+} e

FIGURA 1

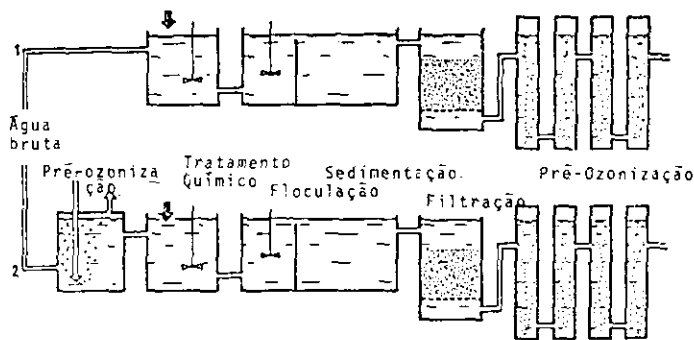
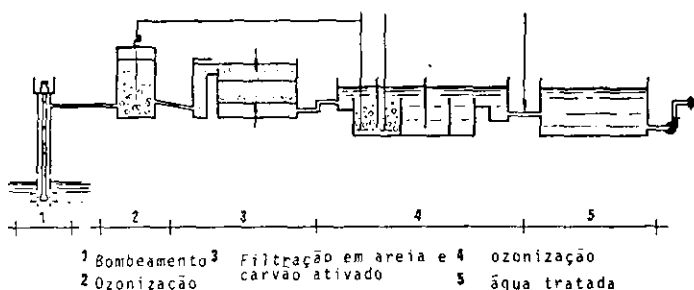


FIGURA 2

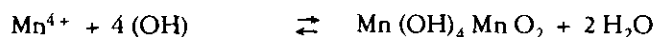
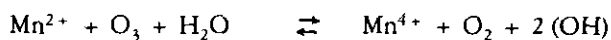
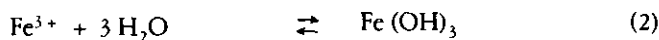
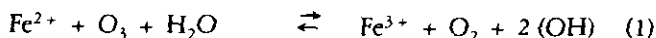


a inexistência de oxigênio dissolvido. A ozonização ataca os três pontos:

- 1.º torna alguns compostos mais biodegradáveis;
- 2.º oxida o manganês, que fica retido no filtro de areia;
- 3.º eleva o nível de oxigênio dissolvido na água, permitindo a fixação de bactérias nitrificantes no filtro de carvão.

OXIDAÇÃO DE Fe^{+2} ATRAVÉS DE OZÔNIO

O ozônio é tradicionalmente utilizado para oxidação de ferro para a formação de Fe^{3+} e posterior precipitação na forma de hidróxido férrico. A utilização do ozônio para remoção de ferro e manganês é das primeiras aplicações de ozônio em tratamento de água, existindo na Europa e nos EUA mais de uma centena de plantas funcionando desde o início do século com essa finalidade.



ENSAIOS DE PRÉ-OZONIZAÇÃO NO BRASIL

Um ensaio foi realizado com águas de um poço radial no município mineiro de Pouso Alegre para remover o ferro, sabor e odor da água. A água bruta possuía as seguintes características:

pH	=	5,9
cor	=	5
turbidez	=	1,2
ferro	=	16 ppm

Após a adição de 10 ppm de ozônio em 15 minutos de contato obtivemos uma água com:

pH	=	7,2
cor	=	420
turbidez	=	46
ferro	=	zero

Nota-se o considerável aumento de cor e turbidez. O que facilita consideravelmente os processos de floculação/clarificação.

A descrição da planta está na figura 3. Após floculação, decantação e filtração a água ozonizada apresenta as seguintes características médias:

pH	=	6,93
cor	=	0,0
turbidez	=	0,33
odor	=	sem odor objetável
sabor	=	sem sabor objetável
condutividade	=	91 micro S/cm
ferro	=	zero

O consumo de produtos químicos foi reduzido drasticamente (vide tabela II).

Com pré-ozonização conseguimos uma água de muito boa qualidade com uma dosagem de produtos químicos mais baixa que com pré-cloração.

Outro ensaio foi realizado com águas colhidas na bacia do baixo Cotia (Estado de São Paulo). A água bruta apresenta as seguintes características:

pH	=	6,9
cor	=	80 (mg/l Pt-Co)
turbidez	=	20 (mg/l SiO_2)
DQO	=	24 mg/l
Amônia	=	8,1 mg/l

Com a realização de uma pré-ozonização e uma precipitação química obtivemos uma água com as seguintes características:

pH	=	6,9
cor	=	5 (mg/l Pt-Co)
turbidez	=	1,3 (mg/l SiO_2)
DQO	=	9 mg/l

A relação ozônio/cor encontrada foi de:
0,24 mg ozônio (máxima)

mg de cor removido

Foi feita uma comparação com pré-tratamento com cloro. Os resultados mostraram que o consumo de produtos químicos com a pré-cloração é muito elevado em relação à água pré-ozonizada.

Estão sendo instalados dois sistemas de tratamento de água com pré-ozonização para a Pirelli, no Estado de São Paulo, e um sistema completo para fornecimento de água potável para a cidade de Manta, no Equador.

FIGURA 3

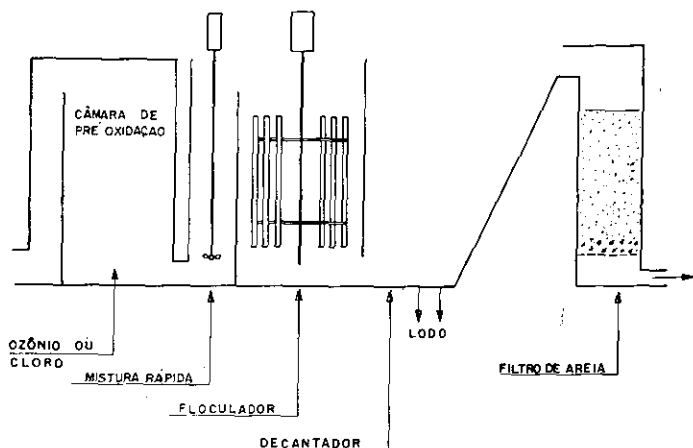


TABELA II
Consumo de Produtos Químicos

PRODUTOS	PRÉ-CLORAÇÃO(ppm)	PRE-OZONIZAÇÃO (ppm)
SULFATO DE ALUMÍNIO	55	25
CARBONATO DE SÓDIO	25	5
POLIELETROLITO	2	0,5
HIPOCLORITO DE SÓDIO	350	0
OZÔNIO	0	8,5

COMPARAÇÃO ENTRE OS PRÉ-TRATAMENTOS COM CLORO E OZÔNIO

Nos tópicos anteriores mostramos algumas vantagens da pré-ozonização em relação à pré-cloração.

Existem outras não citadas anteriormente: a pré-ozonização com filtragem em carvão ativado permite uma remoção eficiente da amônia sem, contudo, os inconvenientes da cloração (possível formação de cloraminas).

Não foi citado um problema sério decorrente da pré-cloração, que é a geração, em certos casos, de THM's. Com o aumento da carga poluidora nos mananciais nota-se uma maior concentração de compostos orgânicos precursores de THM's. O ozônio, além de atacar os precursores de THM's, destrói os THM's já formados, tornando-se bastante indicado para o tratamento de águas poluídas. Os THM's são considerados cancerígenos, existindo legislação específica para o controle de sua concentração.

Outro exemplo muito significativo da pré-ozonização em relação à pré-cloração diz respeito à remoção mais efetiva pelo ozônio de alguns micropoluentes, principalmente pesticidas.

MODOS DE AÇÃO DO OZÔNIO NA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Por que a pré-ozonização altera positivamente o comportamento de certas águas, no que diz respeito à coagulação/floculação?

De acordo com alguns autores o mecanismo é múltiplo: a despolimerização e, principalmente, a polarização de moléculas orgânicas, que se agregam por suas cargas gerando pequenos núcleos de floculação (microfloculação). Para a máxima manifestação desse fenômeno recomenda-se uma dosagem ideal de ozônio. A *overdose* de ozônio pode causar uma excessiva fragmentação das moléculas, reduzindo o efeito da microfloculação. Schalekamp descreve esse fenômeno.

CONCLUSÃO

O pré-tratamento com o ozônio, em muitos casos, apresenta resultados interessantes: a obtenção de uma clarificação mais eficiente e com menor consumo de produtos químicos, desenvolvimento de processo biológico ao mesmo tempo da clarificação, inclusive com possibilidade da ocorrência de bactérias nitrificantes, menor nível de THM's, remoção de metais pesados, micropoluentes, ferro, manganês e algas.

Estes fatores já são um bom motivo para se utilizar ozônio como pré-tratamento. Hoje em dia, com a contaminação crescente dos mananciais de água, a pré-ozonização apresenta-se cada vez mais como uma solução, tanto para a produção da água industrial quanto para o consumo humano, de ótima qualidade, a custos competitivos.

REFERÊNCIAS

- 1 — Dames, F., and J. C. Dernaucourt. *L'Ozone Avant Flocculation*. Tech. Eau Ascaïn. 388: 17-28 (1979)
- 2 — Ginocchio, J. C. *Action of ozone on the Elimination of Various Algae by Filtration* un Wasser Berlin 81 (Berlin, República Federal da Alemanha, Colloquium Verlag Otto H. Hess, 1981) pp. 654-664
- 3 — Cromley, T. J., and J. T. O'Connor. *Effect of ozonation the removal of iron from a Grand Water J.* Am Water Work Association, 68: 315-319 (1976)
- 4 — Shambaugh, R. L., and P. B. Melnyk. *Removal of Heavy Metals via Ozonation*, J. Water Poll Control Frol So. (1): 113-121 (1981)
- 5 — Erb, F. O. Delabre, J. C. Hpitant, A. Philipppo, P. Thomas and A. Brice *The fate of some metal species: Pb, Cd, Zn, in surface Water During Biological Sand Filtration Effect of Preozonation* apresentado na 11.ª Conferência da I A W P R, Capedow, SA (1982)
- 6 — Gernal, R. *Ozonation of Raw Water before treatment in Drinking Water Plants* — artigo apresentado no International Ozone Association Ozone Technology Symposium — Los Angeles, C. A., May 23-25, 1978
- 7 — Fernal R. and G. Bablon, *Optimization of the Ozone Flocculation Stage* apresentado em Ozone Association
- 8 — Jekel, M. R. *The benefício of ozone treatment Prior to Flocculation Processes*, apresentado no Ozone Ass. Sixth Ozone World Congresso, Washington, PC (May, 1983)
- 9 — Saunier, B. M., R. E. Selleck, e R. R. Trussell *Preozonation As A Coagulant ans in Drinking Water Treatment J.* Am Water Works Assoc. 75 (5): 239-246 (1983)
- 10 — Schillof, P. *Water Supply in the Paris Subusrb Changing treatment for changing demand.* J. Am Water Works Assoc. 72 (8): 428 (1980)
- 11 — Kuhn, W., H. Sontheimes, L. Stieglitz, D. Maier e R. Kurz. *Use of ozone and chorine in water utilities in the Federal Republic of Germany*, J. Am Water Works Assoc. 70 (6): 336-331 (1978)
- 12 — Maier, P. *Microfloculation by ozone no Handbook of Ozone technology and its application*, vol. 2, R. G. Rice e A. Netzer, Ed. (Woberan, MA, Butherworth Publishers: 1984) pp. 125-192.
- 13 — Maier, P. *Action of ozone on burnie compounds in ozonization manual for water and wastewater treatment*, W. J. Masochelein, Ed. (New York, N. Y., John Wiley & Sons, Inc., 1982) pp. 63-65
- 14 — Glaze, W. H., R. Rawley, and S. Lir. *Ozone and Ozone U. V. Destruction of trihalomethane precursor and other Ozone Assoc. Symp. on advanced Ozone Technology Toronto, Ontario, Canada (November 1977)*
- 15 — Malleville, J. *Transformation of humic acids by ozone no oxidation techniques in drinking water treatment*, W. Keihn and H. Southernes, Eds. EPA report No. 590/9-79-020 (1979) pp. 291-308
- 16 — Merlet, N., et al. *The role of ozone in the formation of THM's*, environ Technol. Letters 1 (8) 384-393 — 1980

17 — Chian, E. S. K. *Identification of and products from ozonation of Compounds Commonly found in water, an water works assoc. / Res. Foundy water reuse report 8: 13 (1976)*

and Wastewater treatment, W. J. Masschelein, Ed. (New York, N. Y., John Wiley & Sons, Inc.: 1982) pp. 220-223

18 — Masschelein, W. J. *The Ozonation Scheme at the Trailfer Plant, no Ozonization Manual for water*

19 — Masschelein, W. J. *Belgian Experiences in the ozonization of Water* no Wasser Berlin 81 (Berlin, Federal Republic of Germany, Colloquium Verlag Otto H. Hess; 1981), pp. 433-469.

A Imprensa Oficial não é só Diário Oficial é também

São Paulo Legislação
Boletim Jucesp
Boletim Tributário
Coletânea de legislação específica
Livros

Obras gráficas especiais
Modelos Oficiais Padronizados
Xerox de Diário Oficial
Serviços de Microfilmagem
Xerox de documentos particulares

Serviços gráficos para as Secretarias, Autarquias e Empresas Estaduais, Prefeituras e órgãos federais que incluem folhetos, cartazes coloridos, formulários, jornais, revistas e livros.

Atendimento de consultas às coleções do Diário Oficial e Diário Oficial do Município

Conheça e adquira os produtos e serviços da Imprensa Oficial do Estado.



IMPRESA OFICIAL
DO ESTADO S.A. IMESP