

VISÃO GERAL SOBRE ALTERNATIVAS PARA CONTROLE DE FORMAÇÃO DE THM E AHA NO TRATAMENTO DE ÁGUA, COM ÊNFASE AO USO DO OXIDANTE FERRATO EM SUBSTITUIÇÃO À PRÉ E INTER CLORAÇÃO.

Eloisa Helena Cherbakian

Graduada em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Industrial (FEI), MBA em Administração pelo Instituto Mauá, Especialista em Engenharia de Petróleo e Gás pela UNISANTA e Mestre em Engenharia Sanitária pela Escola Politécnica da USP. Em sua trajetória profissional destaca-se a atuação como Gerente de Controle Sanitário, Gerente de Operação nas Estações de Tratamento de Esgotos Suzano e ABC, Coordenadora de Riscos Ambientais e Engenheira na área de Pesquisa e Inovação da Cia de Saneamento - Sabesp.

Endereço: Rua Nicolau Gagliardi, 313 – Pinheiros – São Paulo / SP – CEP: 05429-010 – Brasil – Tel: +55 (11) 3388-8080 – e-mail: ehcherbakian@sabesp.com.br.

RESUMO

A matéria orgânica natural (MON), formada por substâncias húmicas e não húmicas, é um dos principais precursores na formação de subprodutos da desinfecção, especialmente os ácidos haloacéticos (AHA) e trihalometanos (THM). Os principais fatores que influenciam a formação de subprodutos em um processo de desinfecção com cloro e presença de MON, são pH, tempo de contato, temperatura, dosagem e residual de cloro, natureza e concentração da MON e presença de brometos. Alterações nesses fatores, como nos pontos de dosagem de cloro, ou uso de oxidantes e desinfetantes alternativos ao mesmo, como dióxido de cloro, ozônio, cloraminas, permanganato, peróxido de hidrogênio, ultravioleta e ferrato, são algumas formas para se minimizar a formação de THM e AHA. O ferrato é um íon no estado de oxidação +6 do ferro. Apesar do poder oxidante, seletividade e propriedades coagulantes, permanece pouco utilizado no tratamento de água devido à instabilidade em solução e dificuldade de armazenamento. Avanços na fabricação *in situ* incentivam pesquisa de suas aplicações. Na decomposição, reduz-se a Fe (III), podendo desempenhar múltipla função, realizando coagulação, oxidação e desinfecção. Segundo literatura, a depender do pH, pode desempenhar oxidação mais intensa que ozônio. Assim, o presente levantamento bibliográfico abordou ações gerais de controle de formação de THM e AHA no tratamento de água, com ênfase ao oxidante ferrato, por tratar-se de alternativa mais recente em aplicações para o saneamento, trazendo alguns dados de estudos realizados em escalas laboratorial e piloto descritas em literatura técnica, enfatizando a necessidade de mais pesquisas sobre suas propriedades e aplicações, além de estudo de viabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Trihalometanos, Ácidos Haloacéticos, Ferrato.

INTRODUÇÃO

A desinfecção da água para consumo humano reduz o risco de infecções por agentes patogênicos mas pode representar uma ameaça à saúde devido aos compostos químicos introduzidos ou formados, nomeadamente os subprodutos da desinfecção (SPDs), quando os seus precursores orgânicos e inorgânicos estão presentes na água.

Os compostos orgânicos presentes na composição do solo podem ser classificados como substâncias húmicas e não húmicas. Esta última é formada por carboidratos, proteínas, peptídeos, aminoácidos e gorduras e é facilmente degradada por microrganismos presentes no próprio solo (SPARKS, 1995 *apud* Yano, 2014). As substâncias húmicas ocorrem em praticamente todos os tipos de solos, de águas e de sedimentos da hidrosfera, sendo compostos principalmente por ácidos húmicos e ácidos fúlvicos. São provenientes da decomposição de plantas e tecidos animais (Gaffney et al., 1996 *apud* Yano, 2014), sendo estruturas poliméricas que consistem de compostos aromáticos e alifáticos interligados de tal maneira que estes grupos perdem a sua identidade dentro da estrutura complexa.

Os ácidos húmicos apresentam grupos fenólicos OH, estruturas de quinonas, unidades de oxigênio como ponte, grupos COOH dispostos de forma variada no anel aromático e o composto nitrogênio como componente estrutural (YANO, 2014). Ocorre também a presença de carboidratos e proteínas. Os ácidos fúlvicos são constituídos basicamente por ácidos fenólicos e benzocarboxílicos, ligados entre si por pontes de hidrogênio, com abundância de grupos COOH formando uma estrutura polimérica de estabilidade considerável (CARDOSO et al., 1992 *apud* YANO, 2014).

Estudos mais recentes têm levado a acreditar que as substâncias húmicas consistiriam em agregados de moléculas relativamente pequenas, denominadas “*building blocks*” (Jansen et al., 1996; Sein Jr. et al., 1999 *apud* Messias, 2004), mantidas por ligações fracas como ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. De acordo com esse modelo, os ácidos fúlvicos (modelo hipotético apresentado na figura 1) seriam formados por pequenas micelas estáveis que permanecem dispersas pela repulsão das cargas negativas originadas da dissociação da grande quantidade de grupos ácidos presentes na sua estrutura (MESSIAS, 2004). As micelas de ácidos húmicos, por outro lado, por apresentarem uma menor quantidade de grupos funcionais ácidos, poderiam aproximar-se o suficiente para formar agregados de elevada massa molecular (HAYES e CLAPP, 2001; WESHAW, 1993 *apud* MESSIAS, 2004). Um modelo de ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer é apresentado na figura 2.

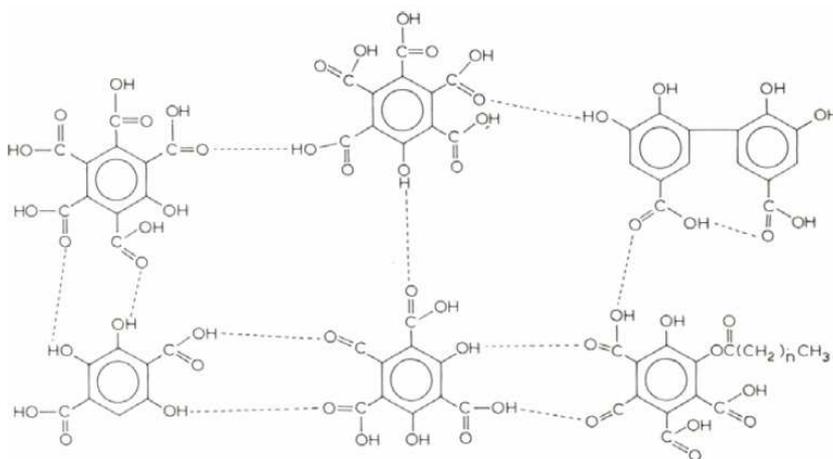


Figura 1: Estrutura hipotética dos ácidos fúlvicos (Schnitzer, 1978 *apud* DA SILVA FILHO e DA SILVA, 2017).

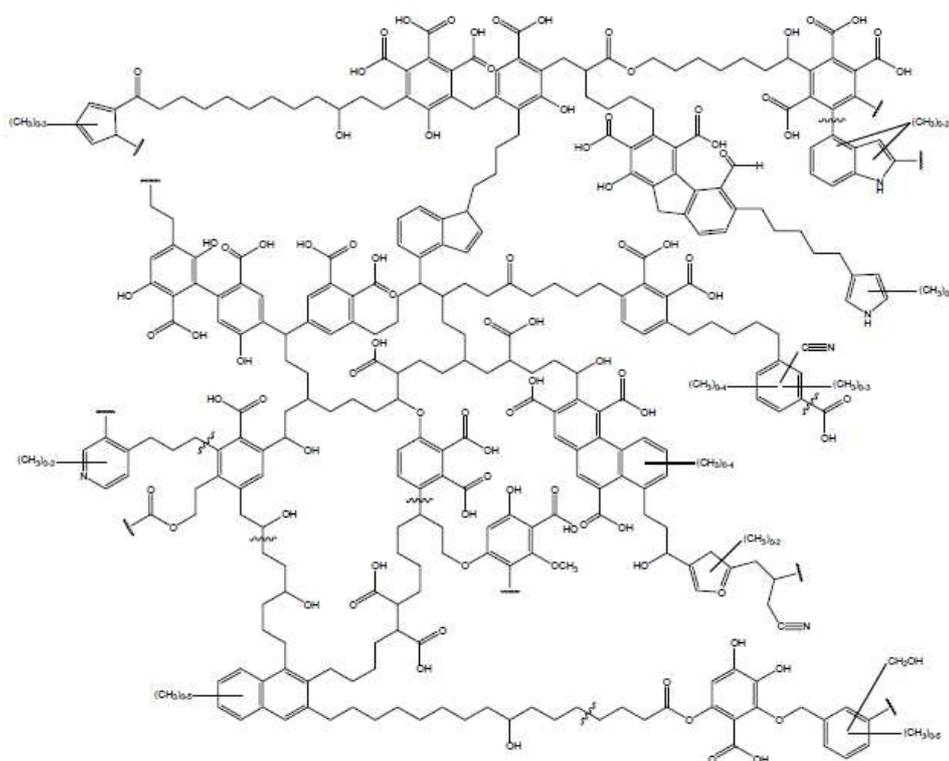


Figura 2: Modelo de ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer (1993) *apud* Messias (2004).

Em seu estudo, Yano (2014) cita que para Rebhun e Lurie (1993), os compostos húmicos representam cerca de 40 a 60% do carbono orgânico dissolvido (COD) em águas doces superficiais e que para Babcock e Singer (1979), os ácidos húmicos e fúlvicos, juntos, constituem mais de 80 % de toda a MON dissolvida no ambiente aquático.

A matéria orgânica natural (MON) é um dos principais precursores na formação e especiação dos subprodutos da desinfecção. Sua concentração e composição na água podem variar de acordo com as características da MON (terrestre ou aquática), diferenças climáticas entre regiões, fatores geológicos, geográficos, presença de descargas de efluentes na água e intensidade das atividades bioquímicas (SEELEN *et al.*, 2005; MARHABA; VAN, 2000 *apud* LIMA, 2014).

O incremento da matéria orgânica também pode ocorrer pela presença de microalgas e cianobactérias, cujos compostos orgânicos podem ser intra ou extracelular, ambos com contribuição significativa para a formação de subprodutos (PLUMMER; EDZWALD, 2001; NGUYEN *et al.*, 2005; EL ATY, 2009 *apud* LIMA, 2014).

Diversos autores, como Singer (1999) *apud* Yano (2014), Hespanhol (1980), Paschoalato (2008) e Alvarenga (2010), afirmam que os principais fatores que influenciam a formação de subprodutos da desinfecção (SPDs) em um processo de desinfecção com cloro, são o pH, o tempo de contato, a temperatura, a natureza e concentração da matéria orgânica natural, a dosagem aplicada e o residual de cloro livre e a eventual presença e concentração de brometos. Os precursores de formação de THM e AHA nos mananciais que são utilizados para o abastecimento podem variar sazonalmente e dependem do tipo de manancial (rios, lagos, reservatórios ou represas), tipo de solo, vegetação predominante, mata ciliar, ocupação urbana, industrial e agrícola (Pardo, 1996 *apud* PASCHOALATO *et al.*, 2008).

Embora os ácidos húmicos e fúlvicos sejam as matérias orgânicas naturais encontradas em concentrações mais representativas, outras formas de precursores podem eventualmente também estar presentes nas águas superficiais. Segundo Muttamara *et al.* (1995) *apud* Paschoalato *et al.*, (2008), o cloro pode formar THM quando em contato com substâncias húmicas, que incluem ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e ácido himatomelânico, com materiais de algas, principalmente a clorofila, sua biomassa, produtos extracelulares e com uma variedade de substâncias aromáticas presentes na água.

Análises e Controles

Em relação aos métodos utilizados para determinação da matéria orgânica natural, a absorvância ao UV 254nm é considerado um bom parâmetro para estimar as concentrações de matéria orgânica e precursores de trihalometanos, uma vez que este comprimento de onda é característico de grupos aromáticos e ligações duplas (EDZWALD *et al.*, 1985 *apud* LOPES, 2008). Outra medida também utilizada para caracterizar as substâncias húmicas é a absorvância específica ao UV (SUVA), que se define como a razão entre a absorvância ao UV 254nm, em metros, por unidade de carbono orgânico dissolvido (COD), em mg/L. Van Benschoten; Edzwald, (1990) *apud* Lopes (2008), propuseram que valores de SUVA entre 4 e 5 determinam que o COD na água é composto largamente por substâncias húmicas, sendo este hidrofóbico, aromático e com maior peso molecular quando comparado com valores de SUVA mais baixos. Para valores de SUVA abaixo de 3, o COD é composto largamente por materiais não húmicos, sendo a matéria orgânica relativamente hidrofílica, menos aromática e com peso molecular mais baixo quando comparada com águas com SUVA mais elevados. Esta medida é também referida pela Environmental Protection Agency (EPA) dos EUA como necessária na determinação da tratabilidade da água por coagulação (LOPES, 2008). Assim, para águas com baixos valores de SUVA, isto é, compostas fundamentalmente por materiais não húmicos, o tratamento por coagulação não é recomendável (EPA, 1999 *apud* LOPES, 2008).

Segundo Galapate *et al.* (1999) e Galapate *et al.* (2001) *apud* Rodrigues (2007), a presença de grupos fenólicos é usualmente utilizada como indicador da reatividade entre matéria orgânica dissolvida (MOD) e cloro na geração de THM, pois a presença deste grupo funcional, especialmente o hidroxílico, favorece a reação com o cloro originando a formação dos subprodutos da desinfecção.

Fazendo uso de diferentes técnicas de separação, Rodrigues (2007) procedeu à concentração, extração e isolamento da matéria orgânica dissolvida (MOD) da água. Similarmente, Rodrigues extraiu matéria orgânica dos solos adjacentes à albufeira do Caldeirão, localizada no limite inferior do Parque Natural da Serra da Estrela (PNSE), na região central de Portugal continental. As percentagens das frações de MOD na água foram estimadas como: Fração coloidal – 37%; Fração transfílica – 16% e Fração hidrofóbica – 25%. Após cloração, os resultados evidenciaram que a fração hidrofóbica e transfílica foram as componentes das frações de MOD

isoladas que mais contribuíram para o aparecimento dos THM na água clorada e que a fração coloidal apresentava menor quantidade de compostos aromáticos e polifenólicos que a fração transfílica e esta, uma menor quantidade que a fração hidrofóbica. No caso específico desse estudo, o autor infere que embora existam diferenças entre os ácidos fúlvicos com origem no solo e na água, com base nos resultados obtidos, tais diferenças não se mostraram muito significativas.

Para De Salvo (2002) *apud* Yano (2014) e Hespanhol (1980), os esforços para controlar a formação de SPDs, através da modificação de seus tipos e de suas concentrações, estão focados principalmente em:

- ✓ selecionar o manancial em função da qualidade da água e seu possível controle;
- ✓ remover os precursores de SPDs;
- ✓ otimizar o processo de tratamento com mudança do ponto de cloração e limitação do tempo de contato;
- ✓ seleção de desinfetantes alternativos e remoção dos subprodutos formados.

Dado seu poder oxidante e desinfetante, além do menor custo, o cloro é o oxidante mais utilizado na desinfecção da água para consumo humano. Entretanto, a formação de subprodutos é um problema associado a este processo. Para manter a qualidade da água dentro dos limites exigidos pela legislação (concentração de $\text{THM} \leq 100 \mu\text{g/L}$ e $\text{AHA} \leq 80 \mu\text{g/L}$), as companhias de saneamento têm investido em oxidantes alternativos, alterações em seus processos e/ou utilização de processos combinados no tratamento de água. Muitas das alternativas mais conhecidas para equacionamento da demanda são de alta complexidade e custo, podendo gerar outros subprodutos (como o ozônio e o dióxido de cloro que geram respectivamente brometos e cloratos), ou ainda aumentar a produção de lodo nas estações, como é o caso do adsorvente carvão ativado em pó (CAP).

O íon ferrato (FeO_4^{2-}), também conhecido como Fe (VI), é um íon no estado de oxidação +6 do ferro. Segundo Wong (2016), apesar de seu alto poder oxidante, seletividade, estabilidade como um sal, subprodutos não tóxicos e propriedades coagulantes, o ferrato permanece praticamente inutilizado na indústria de tratamento de água devido ao fato de ser difícil de armazenar e por ser instável quando em uma solução líquida (Sharma et al., 2003 *apud* Wong, 2016). No entanto, os avanços na fabricação *in situ* de ferrato incentivaram o aumento da pesquisa em suas aplicações, observando suas diversas propriedades. Na decomposição, reduz-se a um Fe (III) não tóxico ou um hidróxido férrico insolúvel $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$. O hidróxido férrico é um coagulante convencional, o que significa que o ferrato tem a possibilidade de ser um reagente químico de dupla função que poderia possivelmente realizar a coagulação e a oxidação em uma única etapa (DeLuca et al., 1983 *apud* Wong, 2016). Isso pode permitir a redução no consumo de outros aditivos químicos.

Lee et al. (2004) *apud* Wong (2016), descreveram o ferrato como um oxidante verde, coagulante, desinfetante e um agente anti-incrustante, com características aplicáveis a vários propósitos que o tornam adequado para uma variedade de aplicações da água. Segundo Wood (1957) *apud* Wong (2016), ele tem um potencial de oxidação maior que o cloro (2,20 V), é capaz de desinfetar a água, degradar ou oxidar orgânicos e inorgânicos, e tem o potencial de tratar micropoluentes emergentes. Em meios aquosos, o ferrato pode ser um poderoso oxidante em uma ampla faixa de pH (EPA, 2014; Wong, 2016). No entanto, Fe (VI) é mais eficaz a um pH ligeiramente ácido de cerca de 6,4 (Wong, 2016). Assim, em determinada faixa de pH, é considerado mais poderoso como oxidante do que o hipoclorito, o ozônio, o peróxido de hidrogênio, o cloro, o dióxido de cloro, o oxigênio dissolvido ou o permanganato (Jiang e Lloyd, 2002a; Lee et al., 2004 *apud* Wong, 2016).

Para Wong (2016), a possibilidade do ferrato suplementar e melhorar as estações de tratamento de água existentes quanto a questões emergentes, torna-o um produto químico atraente, muito embora o autor ressalte a necessidade de mais pesquisas sobre a química e as propriedades do ferrato no tratamento de água potável para integrar seu uso em aplicações amplamente difundidas e em larga escala. Aliado a essa demanda, embora não seja objeto do presente levantamento, ressalta-se a necessidade de estudo de viabilidade econômica quanto ao uso desse oxidante no saneamento, dados os volumes requeridos pelo setor de abastecimento público.

OBJETIVO

Apresentar em uma visão geral e concisa, com base em referências bibliográficas, as principais estratégias e tecnologias utilizadas para minimizar a formação de subprodutos da desinfecção em estações de tratamento de água, em especial os ácidos haloacéticos (AHA) e trihalometanos (THM).

Desta forma, são abordadas possíveis alterações no processo, bem como o uso de oxidantes alternativos ao cloro utilizados para minimizar a formação desses subprodutos, com ênfase ao oxidante ferrato, por tratar-se de alternativa pouco conhecida no Brasil e mais recente em aplicações para o saneamento.

METODOLOGIA UTILIZADA

A metodologia utilizada no presente artigo compreendeu o levantamento bibliográfico (fontes secundárias, como artigos, periódicos, jornais, revistas, sites oficiais, monografias, dissertações e teses) referentes:

1. à problemática da formação de subprodutos da desinfecção durante o tratamento de água para fins potáveis, especialmente os THM e AHA;
2. a formas de se eliminar ou reduzir essa formação, com ênfase ao uso do oxidante ferrato.

A escolha da abordagem do ferrato, deve-se ao fato de tratar-se de oxidante de aplicação pouco conhecida no Brasil e relativamente recente para o saneamento, especialmente em escala.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO ACERCA DOS LEVANTAMENTOS

Em 1976, segundo Garcia-Villanova et al. (1997) *apud* Yano (2007), o Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos (USNCI) publicou um relatório correlacionando a presença de clorofórmio (uma das formas de trihalometano) ao desenvolvimento de câncer em animais de laboratório. Diversos estudos posteriores concluíram que existe a possibilidade de se desenvolver câncer em pessoas que façam uso prolongado de águas com SPDs, como os THM e os AHA. Assim, a formação de trihalometanos durante a desinfecção de águas potáveis e seus riscos à saúde humana têm despertado a preocupação na área de saúde pública, levando a um esforço progressivo para reduzir os limites permitidos para as concentrações de THM's em águas para fins de abastecimento público. Atualmente vigente no Brasil, a Portaria de Consolidação nº 5, de setembro de 2017, do Ministério da Saúde, em seu Anexo 7 do Anexo XX, estabelece como Valores Máximos Permitidos para os ácidos haloacéticos e trihalometanos totais, as concentrações de 0,08 mg/L e 0,1 mg/, respectivamente.

Como agravante, o sistema convencional de tratamento de água normalmente não remove eficientemente os precursores de trihalometanos e ácidos haloacéticos, entre outros poluentes, como os emergentes. Os processos unitários mais usuais para evitar-se a formação desses SPDs, como já citados na introdução, são: a remoção dos precursores através de coagulação/ floculação/ decantação e filtração; adsorção em carvão ativado; oxidação com oxidante alternativo ao cloro, como dióxido de cloro, ozônio, cloraminas, permanganato, peróxido de hidrogênio, peroxônio e ferrato; uso de processos combinados (por exemplo, ozonização seguida de degradação por microorganismos, como em filtro de carvão ativado granular biologicamente ativo - CAB), sistemas híbridos (carvão ativado em pó - CAP /Ultrafiltração - UF) e até tecnologias mais modernas e dispendiosas como osmose reversa (OR), nanofiltração (NF). Também são consideradas as influências de parâmetros no controle de formação de SPDs, como temperatura, pH, dosagem e residual de cloro, além do tempo de contato.

Como exemplo, Mohamed e Ali (1995) *apud* Alvarenga (2010), citam a temperatura como um importante fator de influência na formação de subprodutos. Em seus estudos sobre a formação de THMs nas águas do Rio Nilo, no Egito, foi observado que a elevação da temperatura da água indicou aumento na formação de THMs (ALVARENGA, 2010). Acréscimo de 20°C para uma água com temperatura inicial de 10°C promoveu aumento de quatro vezes na concentração de THM, num tempo de contato de 2 horas (ALVARENGA, 2010). A concentração inicial e final foi da ordem de 20 e 80 µg/L, respectivamente, para dosagem de cloro de 5 mg/L (ALVARENGA, 2010). As concentrações de ácidos haloacéticos podem variar em condições sazonais de temperatura de acordo com as características da água e do processo de tratamento utilizado na ETA. Williams *et al.* (1997) e Lebel *et al.* (1997) *apud* Lima (2014), obtiveram concentrações maiores de ácidos haloacéticos no verão em comparação ao inverno em estações de tratamento de água que utilizam o cloro como oxidante.

Em estudo realizado por Alvarenga (2010) em três ETAs, associando-se a ocorrência de subprodutos ao parâmetro pH, a maioria demonstrou tendência ao aumento da concentração com a redução dos valores de pH. No trabalho de Hua e Reckhow (2008) *apud* Alvarenga (2010), nenhuma diferença significativa foi observada na formação de ácidos trihaloacéticos entre valores de pH 5 e 7 (concentração da ordem de 210 µg/L), para tempo de contato de 72 horas, havendo uma redução da concentração dessas espécies quando o valor de pH foi igual a 10. Segundo Singer (1994) *apud* Alvarenga (2010), muitos subprodutos halogenados tendem a hidrolisar em valores de pH alcalino. Os pesquisadores Hong *et al.* (2013) *apud* Lima (2014), realizaram estudo sobre a influência do pH e outros fatores na formação dos SPDs e verificaram que em condições básicas, ocorre baixa

formação de ácidos haloacéticos, independentemente da quantidade de precursores presentes na água. O mesmo não se verifica para os THM, que tendem a aumentar com o aumento do pH (ALVARENGA, 2010).

No estudo de Alvarenga (2010) para a variável cloro residual, exceto para o cloro hidratado, houve tendência ao aumento da formação de todos os subprodutos conforme se aumentava a concentração de cloro residual. Dois fatores principais relacionam a alteração na dosagem de cloro e a formação de ácidos haloacéticos: na presença de precursores, quanto maior a dosagem de cloro maior será o número de reações de oxidação e de substituição que ocorrerão (Rodríguez *et al.*, 2007 *apud* Lima, 2014), além disso, baixas concentrações de cloro residual favorecem a formação de colônias heterotróficas que degradam ácidos haloacéticos. Altas dosagens de cloro além de inibirem a ação do biofilme, favorecem a formação de AHA (CHUANG *et al.*, 2011 *apud* LIMA, 2014). Esta é uma das razões de se diminuir as dosagens de cloro na ETA e efetuar-se reforços ao longo do sistema de distribuição garantindo-se o residual mínimo exigido, mas diminuindo-se as concentrações pontuais aplicadas de cloro, seus teores residuais e o tempo de contato, com vistas à minimização da formação de THM e AHA.

Paschoalato (2005) *apud* Lima (2014), realizou pesquisa sobre o potencial de formação de SPDs (AHA, THM, cloro hidratado, cloropirrina e halocetonas) em água bruta contaminada com extrato de substância húmica e oxidada com diferentes tipos de oxidante: cloro; dióxido de cloro; permanganato de potássio; peróxido de hidrogênio; ozônio e peróxido de hidrogênio combinado ao ozônio. Os resultados foram evidentes na influência do tipo de oxidante quanto à formação de SPDs, com destaque para o dióxido de cloro com menor formação de THM e maior formação para AHA (LIMA, 2014).

A concentração final de THM é bastante dependente do tipo de desinfetante e ponto de aplicação. Como exemplo citado por Blank (1979) *apud* Hespanhol (1980), na ETA Warren de Bristol County Water Company em Rhode Island - USA, com a mudança do ponto de aplicação de cloro da entrada para a saída dos decantadores, foi possível uma redução na dosagem de 5,5, mg/L para 2,4 mg/L. Com isso, a concentração de THM caiu de 209 µg/L para 51 µg/L (76%). Conclui o autor que esta alternativa deve ser tentada em todas as ETAs onde for possível, pois provavelmente os precursores ficam retidos nos flocos sedimentados.

Outra preocupação diz respeito ao sistema de reservação e distribuição. Segundo Brett e Calverley (1979) *apud* Hespanhol (1980), estudos de 1 ano realizados na Southern Water Authority, Southampton, Inglaterra, demonstraram aumento de cerca de 75% de THM durante 7 dias de estocagem da água a 20°C, sempre que a água tratada continha cloro residual, precursores ou ambos.

A seguir, resumidamente são apresentadas alternativas que apresentam diferentes graus de sucesso na minimização da formação de SPDs e que também dependem das propriedades e quantidade de MON presentes, a interferir na eficiência do processo. Na sequência, com mais detalhes será abordado o uso do oxidante ferrato em substituição ao cloro na pré e/ou na inter-oxidação.

A. Coagulação /Floculação

Segundo Hespanhol (1980), os ácidos fúlvicos são mais frequentes nas águas naturais quando comparados aos húmicos e necessitam de dosagem muito maior de coagulante, uma vez que possuem baixos pesos moleculares. Para Kavanaugh (1978) *apud* Hespanhol (1980), os ácidos fúlvicos necessitam aproximadamente o dobro de Al^{+3} do que os ácidos húmicos para obter 80% de remoção.

Com relação ao pH, as experiências citadas de diversos autores demonstram que o pH ótimo de floculação para sais de Al está entre 5 e 6 e entre 3 e 5 para sais de Fe, e que a coagulação de ácidos húmicos e fúlvicos utilizando sais de alumínio, é seletiva (HESPANHOL, 1980). Embora trate-se de estudo antigo, outros estudos mais recentes confirmam a dificuldade em se remover os ácidos fúlvicos através de coagulação/floculação e decantação.

Já Paschoalato et al. (2008), avaliaram o efeito da formação de 22 subprodutos com a utilização dos pré-oxidantes cloro, ozônio e peroxônio. A formação de subprodutos foi observada em água preparada com adição de substâncias húmicas extraídas de solo turfoso, uso de diferentes oxidantes na pré-oxidação, presença e ausência de coagulação, filtração e pós-cloração. Nele, conforme figura 3, foi concluído que a coagulação não reduziu os AHA, nem a adição de ozônio o fez. O peroxônio obteve os menores resultados de AHA, mas a coagulação não fez diferença. Para os THMs a conclusão foi de que a coagulação com sulfato de alumínio proporcionou *redução* em sua formação considerando os pré-oxidantes estudados (figura 4).

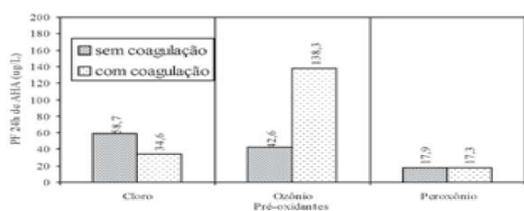


Figura 3: Potencial de formação de 24h de ácidos haloacéticos (AHA) em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados. Fonte: Paschoalato et al. (2008).

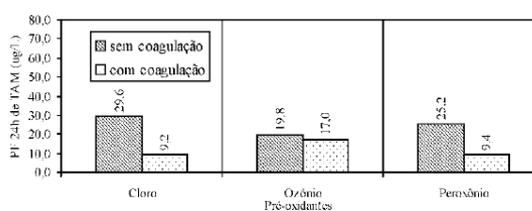


Figura 4: Potencial de formação de 24h de trihalometanos (THM) em presença e ausência de coagulação, filtração em papel, pós-cloração, incubação a 25°C em função dos pré-oxidantes aplicados. Fonte: Paschoalato et al. (2008).

Por outro lado, em estudo realizado por Kim e Yu (2005) *apud* Alvarenga (2010), que caracterizaram a matéria orgânica natural (MON) ao longo do processo de tratamento convencional de água, foi verificado que os THMs e os AHAs formados após a pré-cloração da água bruta não foram removidos pelo tratamento da água. Os AHAs aumentaram de 3,9 µg.L⁻¹ (água pré-clorada) para 14,8 µg.L⁻¹ (água filtrada), segundo o autor, devido ao aumento do tempo de contato com o cloro após a pré-cloração. As concentrações de THM nas águas pré-clorada e filtrada foram de 19,8 e 23,3 µg.L⁻¹, respectivamente.

B. Adsorção em Carvão Ativado em Pó (CAP)

Yano (2007) realizou estudo avaliando a formação e posterior remoção de THM em água adicionada de ácidos húmicos (2,5 mg/L), brometos (3,0 mg/L), oxidada com dióxido de cloro (2,5 mg/L) e posteriormente com 10 mg/L de cloro. Na avaliação da capacidade de remoção dos THMs formados, por adsorção em carvão ativado em pó, para a dosagem de CAP de 10 mg/L, a porcentagem de remoção de THM obtida foi de 55,97% com tempo de detenção do carvão de 60 min e 31,17% com tempo de detenção de 120 min, enquanto que para dosagem de CAP de 100 mg/L, a porcentagem de remoção de THM foi de 75,71% com tempo de detenção do carvão de 60 min e 69,35% com tempo de detenção de 120 min.

Já para os aldeídos formados, nesse mesmo estudo, a eficiência de remoção foi maior para as dosagens de CAP mais baixas, ou seja, para dosagem de CAP de 10 mg/L, a porcentagem de remoção de aldeídos totais obtida foi de 61,12% para tempo de detenção do carvão de 60 min e 70,81% para tempo de detenção de 120 min, enquanto que para dosagem de CAP de 150 mg/L, a porcentagem de remoção de foi de 36,62% com tempo de detenção do carvão de 60 min e 29,78% com tempo de detenção de 120 min. Por fim, concluiu o estudo que as eficiências de remoção de THM utilizando-se dosagens de CAP entre 10 mg/L e 150 mg/L, são mais eficientes em maiores dosagens (principalmente a partir de 50 mg/L). O principal inconveniente do uso de CAP é o incremento na produção de lodo na ETA, além do aumento nos custos operacionais.

C. Carvão biologicamente ativado (CAB)

Mantendo-se o leito de carvão aerado, através da introdução de oxigênio ou ozônio, em afluente que contém matéria orgânica, irão se desenvolver bactérias aeróbias que promoverão a regeneração do leito de carvão ativado, através do ataque aos compostos orgânicos retidos nos poros do carvão, liberando sítios de adsorção. Ácidos fúlvicos e húmicos de elevado peso molecular não são facilmente adsorvidos em carvão ativado, entretanto, quando ozonizados, tais compostos são fragmentados sendo adsorvidos com maior facilidade, além de serem mais facilmente biodegradados (HESPANHOL, 1980).

Sabe-se que filtros CAB costumam apresentar boa eficiência na remoção de matéria orgânica, principalmente de menor peso molecular, sendo muito utilizado com o objetivo de remoção de precursores de SPDs. Entretanto, a regeneração e substituição do carvão são relativamente dispendiosas.

D. Radiação ultravioleta (UV)

A ação germicida do UV se deve à decomposição severa do DNA dos microrganismos, o que impossibilita sua replicação, deixando as células inativas. Trata-se de um processo conveniente do ponto de vista da não formação de subprodutos da desinfecção. Entretanto, após o uso da radiação UV é imprescindível o uso de um desinfetante secundário para que se tenha um residual que proteja a qualidade da água tratada nos sistemas de reservação e distribuição (BAIRD, 2002; DI BERNARDO e DANTAS, 2005 *apud* ALVARENGA, 2010). Assim, caso não se tenha obtida uma boa remoção dos precursores de SPDs no tratamento da água e se utilize cloração na água tratada, haverá formação dos SPDs na saída da ETA e ao longo do sistema de reservação e distribuição.

E. Fotólise

A dissociação de moléculas orgânicas complexas por efeito da radiação eletromagnética é chamada fotólise, foto-dissociação ou foto-decomposição. Ambientes aquáticos contaminados com microrganismos patogênicos, hormônios e compostos orgânicos podem ser remediados por fotólise utilizando radiação de comprimento de onda da faixa do ultravioleta (UV) (TAGHIPOUR; SOZZI, 2005 *apud* SILVA, 2016). O mecanismo de fotólise envolve o rompimento das ligações de moléculas por meio da radiação eletromagnética.

O uso da radiação ultravioleta tem sido avaliado no tratamento de resíduos, principalmente visando sua desinfecção (WANKAT, 1988 *apud* BRITTO e RANGEL, 2008), e tem sido usada no tratamento de compostos orgânicos voláteis. A fotólise direta envolve a interação de luz com as moléculas, causando a sua dissociação em fragmentos. Estudos recentes sobre a fotólise direta empregando radiação ultravioleta mostraram a rápida degradação de poluentes, como os clorofenóis em soluções aquosas diluídas (WANKAT, 1988 *apud* BRITTO e RANGEL, 2008). Por outro lado, a técnica mostra-se menos eficiente que os outros processos, em que a radiação é combinada com peróxido de hidrogênio ou ozônio, ou em que catalisadores homogêneos ou heterogêneos são empregados simultaneamente com a luz (Villasenõr et al., 2002 *apud* Britto e Rangel, 2008), como na fotocatalise.

F. Fotocatalise

A fotocatalise é um processo alternativo para o tratamento de água poluída, visando a remoção de fenol através da neutralização do contaminante, sem deixar resíduos perigosos no meio ambiente (SAKSONO e SLAMET, 2003 *apud* BRITTO e RANGEL, 2008). O processo utiliza óxidos de um metal semiconductor como catalisador e oxigênio como agente oxidante. Muitos catalisadores foram testados com este propósito, mas, apenas o dióxido de titânio na forma de anatase apresenta atributos de elevada estabilidade, bom desempenho e baixo custo (ANDREOZZI et al., 1999 *apud* BRITTO e RANGEL, 2008). A redução de custos também pode ser alcançada através da tecnologia solar. Gernjak et al. (2003) *apud* Britto e Rangel (2008), investigaram o desempenho do sistema heterogêneo de dióxido de titânio e sistemas homogêneos do tipo foto-Fenton, usando luz solar no abatimento de uma mistura de compostos fenólicos. Os sistemas foram eficazes na degradação desses compostos, especialmente o sistema foto-Fenton e a conversão de fenol foi superior à redução do teor de carbono orgânico total. Em comparação com os experimentos utilizando fonte artificial de luz ultravioleta em laboratório e com luz solar em planta piloto, o desempenho da luz solar com sistemas homogêneos foi superior, um fato que possibilita a sua aplicação futura em escala industrial (GERNJAK et al., 2003 *apud* BRITTO e RANGEL, 2008).

Segundo Claro E.M.T. (2013), a fotocatalise heterogênea poderia ser aplicada na entrada do tratamento de uma estação de tratamento de água (ETA) convencional de ciclo completo, auxiliando na redução de matéria orgânica e inativação de microrganismos, reduzindo posteriormente a quantidade necessária de cloro e com isso, possível formação de compostos orgânicos halogenados. Entretanto, devido à necessidade de separação dos fotocatalisadores da água e aumento da toxicidade, é recomendada uma minuciosa análise de custo x benefício. A fixação do catalisador dióxido de titânio é uma alternativa em estudo para se evitar a necessidade de posterior separação da água, o que tornará a alternativa mais atraente para o tratamento de água.

G. Oxidação

OZÔNIO – O ozônio é um potente oxidante, de elevado custo e efetivo em valores de pH relativamente baixos e, acima de um valor crítico de pH, contribui para aumentar a formação de subprodutos com o uso posterior de cloro (ALVARENGA, 2010). No caso da presença de substâncias húmicas, o valor do pH considerado crítico é da ordem de 7,5, valor para o qual aumenta consideravelmente a decomposição de ozônio com formação de radicais livres hidroxila, os quais são altamente reativos (ALVARENGA, 2010). Em geral, para valores de pH

entre 6 e 7, faixa em que o ozônio molecular predomina sobre os radicais livres hidroxila, os subprodutos são de natureza diferente daqueles formados em valores elevados de pH em função da presença destes radicais livres (ALVARENGA, 2010). Neste último caso, pode haver formação de aldeídos, ácidos e os indesejáveis compostos bromados (quando a água apresenta íon brometo) (DI BERNARDO e DANTAS, 2005 *apud* ALVARENGA, 2010).

Os fatores preliminares num projeto de sistema de ozonização são o ponto de aplicação, a dosagem e o tempo de detenção hidráulica. O ozônio pode ser aplicado às águas bruta, decantada e filtrada. A qualidade da água a ser tratada irá normalmente indicar o ponto de aplicação mais prático. Se a demanda de ozônio na água bruta é muito alta ou muito instável, então normalmente é mais prático aplicar o ozônio na água decantada ou filtrada. Como indicado, o ozônio é um oxidante poderoso, mas a dosagem normalmente requerida para a completa oxidação das matérias orgânicas presentes na água para abastecimento pode ser proibitiva, assim o projeto do sistema de ozônio normalmente é baseado nos benefícios da pré-oxidação ou nos parâmetros de desinfecção. Usado como desinfectante em níveis inferiores a 5 mg/L, tem como vantagens (EPA, 1977 *apud* HESPANHOL, 1980):

- Não formar quantidades mensuráveis de THM.
- Reduzir a concentração de THM já formados antes da ozonização.
- Reduzir a concentração de precursores de THM.

PEROXÔNIO – Dentre os diversos métodos para aumentar a velocidade de decomposição do ozônio e produzir altas concentrações de radicais hidroxila, o mais comum envolve a aplicação de peróxido de hidrogênio em água ozonizada, processo denominado “peroxônio” (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; PASCHOALATO *et al.*, 2008 *apud* ALVARENGA, 2010).

Os principais usos do peroxônio são:

- ✓ oxidação de compostos que conferem sabor e odor à água, como geosmina, MIB (2 metilisoborneol) e compostos clorados;
- ✓ oxidação de compostos orgânicos sintéticos, como 1,1-dicloropropeno, 1-cloropentano e 1,2-dicloroetano;
- ✓ oxidação de herbicidas, como a atrazina, por exemplo (DI BERNARDO e DANTAS, 2005 *apud* ALVARENGA, 2010).

DIÓXIDO DE CLORO – O dióxido de cloro apresenta como vantagens em relação à simples cloração citadas por HESPANHOL (1980):

- ✓ Efeito bactericida em ampla faixa de pH.
- ✓ Ação sobre esporos.
- ✓ Destruição de compostos fenólicos.
- ✓ Remoção de cor.
- ✓ Não forma THM.
- ✓ Utilização anterior à cloração produz menos THM.

Como desvantagens o mesmo autor cita:

- ✓ Necessidade de geração no local de uso, devido à instabilidade.
- ✓ Um dos produtos da reação com compostos orgânicos é a geração de clorito, de relativamente elevada toxicidade.
- ✓ Custos de operação e utilização bastante elevados para a realidade brasileira.
- ✓ Produzido, principalmente a partir da reação de clorito de sódio com cloro em pH mais baixo, o que usualmente implica no uso de excesso de cloro para baixar o pH, gerando, no entanto, mais THM.
- ✓ Há autores, como LIMA (2014) que citam maior formação de AHA.

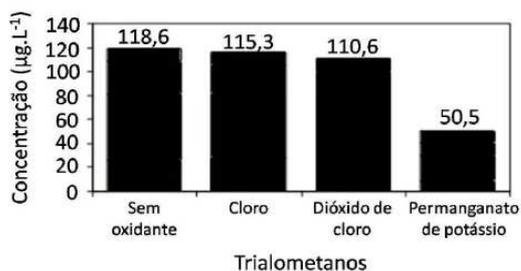
CLORAMINAS – As monocloraminas podem estar presentes na água tratada tanto como desinfectante quanto como subprodutos da cloração (WHO, 1993 *apud* ALVARENGA, 2010). Não formam quantidades apreciáveis de subprodutos, embora ácido dicloroacético possa ser formado em concentração mais elevada que a decorrente do uso de cloro livre (ALVARENGA, 2010). Entretanto, pela sua persistência na água, sendo mais estável do que o cloro, torna-se um desinfectante desejável após a filtração, para garantir a presença de residual de cloro no sistema de distribuição (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; USEPA, 2005 *apud* ALVARENGA, 2010).

Principais Desvantagens:

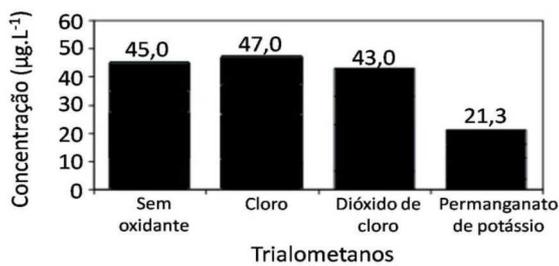
- Têm menor poder de desinfecção que o cloro, ozônio e o dióxido de cloro.
- Tempo de contato para controle bacteriológico deve ser muito longo.
- Não oxidam ferro, manganês e sulfitos.
- Devem ser produzidas “in situ” (adição sequencial ou simultânea de cloro e amônia).

Análise comparativa entre alguns oxidantes

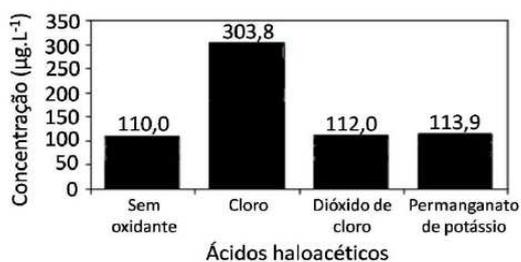
Sales (2005) *apud* Alvarenga (2010) estudou a ação de três oxidantes (cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio) quanto à remoção de algas e formação de THM e AHA em unidades de dupla filtração e oxidação. Segundo Alvarenga (2010), as dosagens aplicadas para cada oxidante foram de 5,0 mg/L de cloro, 1,0 mg/L de dióxido de cloro e 0,25 mg/L de permanganato de potássio, antes da filtração ascendente e entre os filtros ascendente e descendente. Em sua análise da formação de subprodutos após desinfecção com 5,0 mg/L de cloro livre e tempo de contato de 24 horas, com aplicação dos três oxidantes antes da filtração ascendente, Sales (2005) *apud* Alvarenga (2010) observou que a aplicação de oxidantes ANTES dos filtros acarretou maior formação de THM e AHA do que a aplicação ENTRE os filtros, em vista da remoção de precursores da formação de subprodutos (figuras 5 e 6).



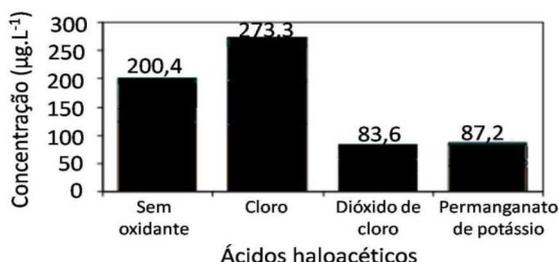
Trihalometanos



Trihalometanos



Ácidos haloacéticos



Ácidos haloacéticos

Figura 5: Formação de subprodutos após desinfecção com 5,0 mg/L de cloro livre e tempo de contato de 24 h., com aplicação dos três oxidantes antes da filtração ascendente.

Fonte: Sales (2005) *apud* Alvarenga (2010).

ANTES DA FILTRAÇÃO

Figura 6: Formação de subprodutos após desinfecção com 5,0 mg/L de cloro livre e tempo de contato de 24 h., com aplicação dos três oxidantes entre os filtros ascendente e descendente.

Fonte: Sales (2005) *apud*

Alvarenga (2010). ENTRE OS FILTROS

O permanganato de potássio é um oxidante eficiente para o controle de sabor e odor e para a oxidação de ferro e manganês, especialmente quando esses metais se encontram complexados à matéria orgânica natural (Singer, 1994 *apud* Alvarenga, 2010), entretanto exige controle mais rigoroso de dosagem. Paschoalato *et al.* (2005) *apud* Alvarenga (2010), realizaram pesquisa sobre a pré-oxidação com cloro e o permanganato de potássio e verificaram que com o uso do permanganato de potássio associado à coagulação, filtração e pós-cloração, há formação de quantidades mínimas de subprodutos, quando comparado ao uso de cloro como pré-oxidante. Com o uso de permanganato de potássio na pré-oxidação, ocorreu menor formação de todos os subprodutos investigados, porém, a maior diferença observada foi em relação à menor formação de ácidos haloacéticos (86,6 µg/L para cloro e 39,0 µg/L para permanganato de potássio).

FERRATO – Como já abordado na introdução, o íon ferrato (FeO_4^{2-}), também conhecido como Fe (VI), é um íon no estado de oxidação +6 do ferro, que apesar de seu alto poder oxidante, seletividade, estabilidade como um sal, subprodutos não tóxicos e propriedades coagulantes, permanece praticamente inutilizado na indústria de tratamento de água devido ao fato de que pode ser difícil de armazenar e é instável quando em uma solução líquida (Sharma *et al.*, 2003 *apud* Wong, 2016). Entretanto, que os avanços na fabricação *in situ* de ferrato de sódio (Na_2FeO_4) incentivaram o aumento da pesquisa em suas aplicações, observando suas diversas propriedades. Que em sua decomposição, reduz-se a um Fe (III) não tóxico ou um hidróxido férrico (III) insolúvel ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), e sendo o hidróxido férrico um coagulante convencional, o ferrato tem a possibilidade de ser um reagente químico de múltipla função que poderia possivelmente realizar a coagulação e a oxidação em

uma única etapa, além de apresentar potencial de desinfecção (DeLuca et al., 1983 *apud* Wong, 2016). Isso poderia viabilizar os custos operacionais, eventualmente reduzindo a quantidade de outros aditivos químicos.

A empresa norte-americana Ferrate Treatment Technologies (FTT), é uma das primeiras empresas a comercializar a fabricação de ferrato fornecendo uma opção de síntese no local. O reator patenteado, Ferrator®, é um pequeno reator de síntese que a empresa afirma poder produzir grandes quantidades de ferrato através do uso de soda cáustica, hipoclorito e cloreto férrico (<http://ferratetreatment.com/drinking-water-treatability/>, acesso em 16/04/2018). A empresa informa que elimina a dificuldade de transporte e armazenamento, produzindo um produto líquido que pode ser bombeado e injetado diretamente (<http://ferratetreatment.com/drinking-water-treatability/>, acesso em 16/04/2018).

A NanoIron (República Checa) fabrica compostos à base de ferro com uma variedade de aplicações (Wong, 2016). O envímoro é uma mistura de produtos de ferro que contém vários estados de ferrato, incluindo Fe (V) e Fe (VI), em uma mistura de potássio. Os principais componentes são K_2FeO_4 , K_3FeO_4 e $KFeO_2$ (Wong, 2016). A NanoIron afirma que o produto é adequado para remoção de arsênio, selênio, compostos orgânicos e microorganismos, como *Cryptosporidium*, coliformes e salmonela (Wong, 2016).

Alguns estudos publicados sobre o uso do ferrato

i. Teste em escala piloto

Houve vários testes em escala piloto nos últimos anos que avaliaram a adição de ferratos. O número desses estudos na literatura vem aumentando ano a ano. Estudo de Jiang et al. (2015) *apud* Wong (2016), em escala piloto, avaliou se o ferrato poderia ser usado em substituição ao $FeCl_3$ em uma planta de tratamento de água potável existente no Zweckverband Landeswasserversorgung Water Board, na Alemanha. Os resultados desta experiência mostraram que a dose de 0,1 mg/L de ferrato pode alcançar uma percentagem média de remoção de partícula de 93% para água bruta e 97% para água ozonizada. Segundo Wong (2016), essa experiência foi comparada com o tratamento com oxidação por ozônio e coagulação por cloreto férrico e verificou-se ter benefícios adicionais na medida em que não resultou na produção de N-nitrosodimetil-amina (NDMA) após o tratamento. Além disso, verificou-se que o ferrato poderia substituir o cloreto férrico e o peróxido de hidrogênio utilizado na planta, para atender às necessidades de desempenho (WONG, 2016).

ii. Ação do Ferrato – Auxiliar de coagulante

Graham et al. (2010) *apud* Wong (2016) descobriram que o ferrato alcançou formação de flocos comparável ou melhor que o cloreto férrico, em pH 5 a 7. No entanto, verificou-se que houve um menor grau de remoção de orgânicos do que o cloreto férrico. As propriedades de coagulação do ferrato demonstraram remoção bem-sucedida de uma variedade de compostos como arsênico (Lee et al., 2003 *apud* Wong, 2016), fosfato (Lee et al., 2009 *apud* Wong, 2016), plutônio (Potts e Churchwell, 1994 *apud* Wong, 2016) e Matéria Orgânica Natural (MON) (Jiang e Wang, 2003 *apud* Wong, 2016).

Estudos também mostraram que é eficaz na remoção de cor (White e Franklin, 1998 *apud* Wong, 2016) e coagulação de partículas coloidais (Jiang et al., 2001 *apud* Wong, 2016). Em muitos casos, o ferrato foi efetivamente adicionado na etapa de pré-oxidação e na etapa de coagulação. Ma e Liu (2002) *apud* Wong (2016) propuseram que a pré-oxidação melhora o processo de coagulação destruindo o revestimento orgânico na superfície das partículas e desestabilizando-as. O ferrato é mais bem-sucedido como um auxiliar de coagulação na presença de partículas (Ma e Liu, 2001 *apud* Wong, 2016).

Já o estudo de Reckhow *et.al* (2015) - Relatório Final publicado pela EPA - alega que o maior benefício da pré-oxidação com ferrato pode ser a oxidação e a desinfecção serem alcançadas sem a formação de SPDs regulados e com diminuições modestas nestes após a cloração final. A oxidação intermediária com ferrato, no entanto, pode resultar em concentrações substancialmente reduzidas de SPDs na água tratada, sendo mais vantajosa, segundo este estudo.

iii. Ação do Ferrato – Remoção de Matéria Orgânica

O ferrato pode efetivamente coagular MON, os ácidos húmicos e fúlvicos. Semelhante à remoção da maioria dos compostos, o ferrato é mais eficaz na coagulação do carbono orgânico dissolvido (COD) em uma solução ácida do que em soluções alcalinas. Jiang e Wang (2003) *apud* Wong (2016),

descobriram que o ferrato em doses mais baixas, foi capaz de apresentar um desempenho melhor do que o sulfato férrico no tratamento de água contendo ácidos húmicos e fúlvicos, na remoção de COD e no potencial de formação de trihalometano (THMFP). O ferrato foi mais eficaz que o sulfato férrico em concentrações entre 2 a 8 mg/L Fe para a remoção de COD e para a remoção da absorvância UV254. Nestas concentrações, verificou-se que o nível de pH da coagulação não teve efeito significativo no desempenho do ferrato.

Por outro lado, no estudo de Jiang et al. (2006) *apud* Wong (2016), verificou-se que a eficiência de remoção do COD diminuiu quando a dose de ferrato foi superior a 3 mg/L.

Jiang et al. (2006) *apud* Wong (2016) exploraram o uso de ferrato de potássio como coagulante no tratamento de água e descobriram que o pH tem um efeito significativo na remoção de MON, com desempenho superior na remoção de ácido fúlvico entre um pH de 6 e 8. Verificou-se que a eficiência de remoção pelo ferrato foi semelhante a dos coagulantes típicos de água potável, como alumínio, sulfato férrico e hidróxido férrico. Para uma dose de Fe (VI) de 2 a 46 mg/L como Fe, a remoção foi de 21 a 74% para o ácido húmico mg/L. Para o ácido fúlvico, a remoção foi de 48 a 78% para 10 mg/L (Lim e Kim, 2010 *apud* Wong, 2016).

Quando o ferrato foi adicionado a uma amostra de água, verificou-se que o ferrato atacou as metades ricas em elétrons nas moléculas da MON, mas tinha capacidade limitada de mineralizar essa MON. O ferrato degradou as frações hidrofóbica e transfílica de MON, mas teve dificuldade em decompor a fração hidrofílica (Song et al., 2015 *apud* Wong, 2016). Isso remete à oportunidade de se testar o ferrato combinado com algum processo de biodegradação, como filtros de carvão biologicamente ativado ou outras formas de biodegradação, já que a fração hidrofílica costuma apresentar boa biodegradabilidade.

O ferrato foi avaliado por Jiang e Wang (2003) *apud* Wong (2016), para reduzir significativamente o potencial de formação de trihalometano (THMFP). Uma dose de ferrato de 1,0 mg/L como Fe, pode reduzir o THMFP em cerca de 80%. O mesmo nível de redução foi alcançado com uma dose de 3 a 4 mg/L de sulfato férrico.

Já no estudo de Goodwill (2015), em experimentos de fluxo contínuo com a matriz de água de laboratório, a adição de uma etapa de pré-oxidação de Fe (VI) melhorou os níveis de absorvância, turbidez e absorvância de UV254 em água final, em comparação ao tratamento sem pré-oxidação, sem outros impactos negativos na qualidade da água ou operacionais. No entanto, para uma fonte de água natural, quando o FeCl₃ foi adicionado antes da coagulação por polímero, o impacto benéfico na qualidade da água foi essencialmente o mesmo, indicando que as interações entre Fe (III) e a matéria orgânica natural (MON), e não a oxidação de MON por Fe (VI) foram os processos de controle. O autor ressalta que o Fe (VI) provavelmente fornecerá benefícios adicionais, como desinfecção e oxidação de contaminantes orgânicos e inorgânicos específicos, impactos não alcançados pelo Fe (III) e sem alguns dos impactos indesejáveis de outros oxidantes fortes.

iv. *Remoção de compostos orgânicos por Ferrato*

Segundo Wong (2016), o ferrato é capaz de oxidar compostos orgânicos como compostos organosulfurados, aminas, fenóis, álcoois, hidrocarbonetos, ascorbato e produtos farmacêuticos e, semelhante a outros compostos, a taxa dessas reações diminui com o aumento do pH.

v. *Ação do Ferrato – Remoção de coliformes*

Na redução de coliformes, um estudo de Kwon et al. (2013) *apud* Wong (2016) descobriu que o Fe (VI) era mais rápido na desinfecção de coliformes do que o cloro da mesma concentração. A eficácia de sua ação também é mencionada nos estudos de Michelin et al. (2014), segundo os quais o ferrato é um desinfetante eficaz contra *E. coli*, sendo seu desempenho no tratamento de água proporcional à sua concentração e ao tempo de contato. O estudo não explora, entretanto, a interferência do pH na velocidade da desinfecção.

vi. *Ação do Ferrato – Remoção de algas*

O pré-tratamento de água contendo algas, utilizando ferrato de potássio, resultou na redução da dosagem de coagulante necessária para promover uma coagulação eficiente das algas. A pré-oxidação do ferrato também foi capaz de inativar as algas e agir como um coagulante auxiliar, provocando a

aglomeração de partículas celulares de algas sem a adição de qualquer coagulante (Ma e Liu, 2002b *apud* Wong, 2016). Entretanto, o estudo com água preparada em laboratório é sempre mais eficiente do que a matriz do lago estudado por Jiang et al. (2014) *apud* Wong (2016), dada a interferência pela matéria orgânica natural dissolvida. Assim ácido fúlvico até 0,2 mg/L não teve efeito sobre a remoção de microcistina-LR, porém a eficiência de remoção diminuiu em maiores concentrações. A água com uma concentração de 6 mg/L de ácido fúlvico resultou numa remoção de 40% de microcistina-LR. Yuan *et al.* (2002) *apud* Wong (2016), determinaram que o ferrato é capaz de tratar várias cianotoxinas porque é capaz de destruir a toxina peptídica que é produzida por várias espécies de cianobactérias. Esta destruição da toxina peptídica é dependente do pH e eficaz a pH 6-10 (Wong, 2016).

vii. *Remoção de metais pelo ferrato*

Constatou-se que o cloreto férrico e o ferrato reagem diferentemente com o MON e produzem diferentes partículas resultantes, principalmente na presença de fosfato. Em água bruta, a adição de ferrato criou mais nanopartículas do que com adição férrica. Essas nanopartículas têm uma carga superficial negativa, melhorando a suspensão coloidal estável, mas são muito menores e com uma morfologia mais granular (figura 7), o que pode indicar a necessidade de coagulação adicional (Goodwill, 2015). Por outro lado, as nanopartículas também têm uma área superficial muito maior, o que poderia resultar em maiores capacidades de adsorção na remoção de arsênio ou manganês reduzido (Knocke et al., 1988 *apud* Wong, 2016).

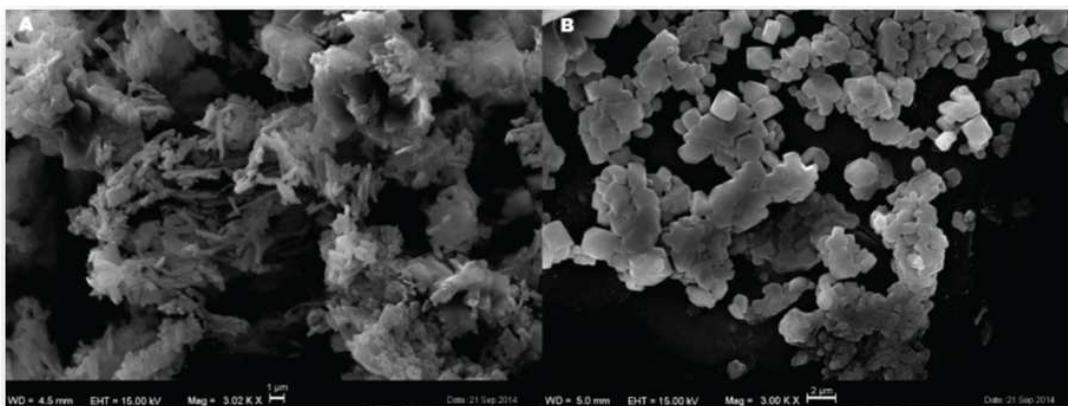


Figura 7: Micrografia de partículas por adição de cloreto férrico (A) e ferrato (B) em água natural. Fonte: GOODWILL (2015).

Estudo de Goodwill (2015) concluiu que a taxa de reação de oxidação de Mn (II) foi rápida em relação às escalas de tempo típicas no tratamento de água potável. Wong (2016) não relata efeitos sobre a remoção de Cr⁶⁺ e Zn²⁺, sendo uma limitação.

H. Sistemas combinados

Segundo ROSA *et al.* (2009), no caso das sequências de tratamento que possuem pré-oxidação, é possível converter os constituintes da MON que absorvem no UV254 em compostos mais simples. No entanto:

- ✓ A sequência de tratamento com coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção com cloro ou hipoclorito como pré-oxidante, deve ser evitada em águas com COT (carbono orgânico total) superior a 2 mg C/L, para evitar a formação de subprodutos indesejáveis. A partir dessa concentração, a sequência com coagulação, floculação e filtração (se o brometo for inferior a 0,1 mg/L) ou a primeira sequência com desinfecção por dióxido de cloro, são mais adequadas.
- ✓ O ozônio tem vantagens na coagulação/floculação para águas de maior turbidez e menor teor de MON húmica, sendo desvantajoso em águas muito ricas em MON húmica e com baixo teor de partículas coloidais.
- ✓ A MON é controlável por sistemas de carvão ativado. Um tratamento complementar usado nas ETAs, é o sistema com filtro de carvão ativado granular - CAG (por adaptação de filtros de areia já existentes ou por instalação de novos filtros CAG ou de dupla camada, uma das quais é CAG), nos quais a MON é adsorvida, sobretudo a fração mais hidrófoba (ROSA *et al.*, 2009).

Estes sistemas CAG são inevitavelmente colonizados e, ao fim de algum tempo em operação, transformam-se em sistemas CAB (carvão ativado granular com atividade biológica) que também removem MON por

biodegradação dos constituintes do COA (carbono orgânico assimilável - medida do potencial de uma água para sustentar o crescimento microbiano medido em $\mu\text{g C/L}$ em equivalentes de acetato). No caso, o COA seria constituído de uma mistura de compostos orgânicos de baixo peso molecular e facilmente biodegradáveis, como ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, em proporção variável; sendo eles próprios subprodutos da oxidação química (ROSA *et al.*, 2009).

Em relação aos microcontaminantes orgânicos solúveis em água, segundo Rosa *et al.* (2009), nos casos em que os processos de tratamento convencionais não são capazes de os controlar, em especial os resistentes à oxidação química e/ou mais hidrófilos e de menor peso molecular, é necessário recorrer a tecnologias não convencionais, como sistemas CAG/CAB, tecnologias de membranas (Nanofiltração - NF, Osmose Reversa – OR), ou sistemas híbridos (Carvão ativado em pó - CAP/Ultrafiltração - UF), geralmente de elevados custos. Neste caso, o peso molecular (ou seja, o tamanho) e a carga são fatores determinantes na seleção do adsorvente e da membrana mais adequados (ROSA *et al.*, 2009).

Rosa *et al.* (2009) destacam ainda:

- Os sistemas CAG/CAB são, portanto, na generalidade, mais eficientes do que CAP e sem a desvantagem da elevada produção de lodos.
- Os sistemas de membranas (NF ou RO) ou os sistemas híbridos (CAP/UF) são tecnologias alternativas para controle eficaz de MON.
- A radiação UV e a filtração lenta (que pode ser operada como biofiltração) também permitem controlar MON e microcontaminantes orgânicos solúveis em água (ROSA *et al.* 2009).

COMENTÁRIOS GERAIS

Com base em resultados de pesquisa bibliográfica, verifica-se que uma forma comumente utilizada para se controlar a formação de THM e AHA, é a flexibilização do processo de tratamento de modo a se ter possibilidade de: aplicação do cloro em diferentes pontos, preferencialmente após alguma remoção preliminar de precursores (após decantação, por exemplo, ou adsorção em carvão ativado, ou algum tipo de filtração); diminuindo-se a concentração aplicada de cloro em um único ponto, efetuando-se reforços ao longo da rede de abastecimento para reduzir-se o tempo de contato, ou ainda, substituindo-se o cloro na pré e/ou inter oxidação por oxidantes alternativos, como ozônio, dióxido de cloro, peróxidos, ferrato, entre outros.

De um modo geral, todas as tecnologias apresentam alguma restrição ou limitações de uso, principalmente: dada a presença de interferentes ou características específicas da água a ser tratada; formação de outros subprodutos indesejáveis, ou mesmo custos da tecnologia e adaptabilidade a plantas de tratamento existentes. Sabe-se que processos mais sofisticados, como osmose reversa podem remover uma ampla gama de contaminantes presentes na água, porém apresentam custos elevados que, via de regra, se justificam em situações bastante específicas.

Daí a importância de se dispor de uma grande diversidade de opções ou mesmo de uma combinação delas para uma eficiente remoção dos precursores de SPDs, pois muito embora a questão econômica não tenha sido objeto do presente levantamento, as viabilidades técnica e econômica são fundamentais para o equacionamento do problema de formação dos THMs e AHAs em qualquer porte de tratamento.

Muitas alternativas continuam em desenvolvimento e aperfeiçoamento, como é o caso da fotocatalise, cujo desafio atual consiste na fixação do catalisador em um meio, evitando-se a necessidade de sua posterior separação da água.

O ferrato apresenta-se como uma alternativa à pré-cloração a ser melhor pesquisada a partir de ensaios em escalas laboratorial, piloto e até mesmo em escala real em sistemas que apresentam problemas como presença de precursores à formação de THM e AHA, e de outros poluentes emergentes. Como reportado nas referências pesquisadas, a presença de interferentes na água pode alterar a eficiência na remoção dos precursores ou exigir doses mais altas de Fe (VI), o que pode elevar sobremaneira os custos da alternativa. De qualquer forma, os estudos reportados nas referências consultadas já dão conta da potencialidade do ferrato no tratamento de água.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A remoção de precursores à formação de THM e AHA na água potável, ainda é um desafio ao saneamento, principalmente em países subdesenvolvidos, pois alternativas mais modernas como ultrafiltração, osmose

reversa entre outras, embora possam mostrar-se tecnicamente eficientes, muitas vezes são inviáveis economicamente, dada a escala necessária ao abastecimento público.

De um modo geral, todas as tecnologias apresentam alguma restrição ou limitação de uso, principalmente devido à presença de interferentes ou características específicas da água a ser tratada, formação de outros subprodutos indesejáveis, ou mesmo custos da tecnologia e adaptabilidade a plantas de tratamento existentes.

Assim, dos processos mais usuais para evitar-se a formação desses SPDs, destacam-se:

- ✓ A remoção dos precursores através de coagulação/ floculação/ decantação e filtração; adsorção em carvão ativado; utilização de oxidantes alternativos ao cloro, como dióxido de cloro, ozônio, cloraminas, permanganato, peróxido de hidrogênio, peróxido e ferrato; uso de processos combinados (por exemplo, ozonização seguida de degradação por microrganismos, como em filtro de carvão ativado granular biologicamente ativo - CAB), sistemas híbridos (carvão ativado em pó - CAP /Ultrafiltração - UF). Em situações específicas, até mesmo tecnologias mais modernas e dispendiosas como osmose reversa (OR), nanofiltração (NF) são utilizadas. De forma a se otimizar o processo evitando-se a formação de THM e AHA, também são consideradas as influências da temperatura, pH, dosagem e residual de cloro, além do tempo de contato do cloro com os precursores.
- ✓ O ozônio é um oxidante poderoso, mas a dosagem normalmente requerida para a completa oxidação das matérias orgânicas presentes na água para abastecimento pode ser proibitiva. Sua produção local e controles, especialmente de emissão, são relativamente complexos, além de sua aplicação poder gerar como subproduto indesejável o brometo.
- ✓ Alguns estudos inferem sobre os benefícios do uso do permanganato como pré-oxidante alternativo ao cloro, com vistas à redução na formação de THM e AHA, entretanto, sabe-se que sua dosagem exige rigoroso controle e que essa eficiência depende de características da água bruta, sendo sua aplicação mais conhecida para remoção de ferro e manganês da água.
- ✓ O dióxido de cloro também é bastante referendado na literatura técnica como oxidante alternativo à pré-cloração por não formar THM. Entretanto, devido à instabilidade, necessita geração no local de uso, gera como subproduto o clorito, de relativamente elevada toxicidade, além de apresentar, segundo referências consultadas, custos de operação e utilização bastante elevados para a realidade brasileira.
- ✓ Muitas alternativas continuam em desenvolvimento e aperfeiçoamento, como é o caso da fotocatalise, cujo desafio atual consiste na fixação do catalisador em um meio, evitando-se a necessidade de sua posterior separação da água.
- ✓ O uso do oxidante ferrato em escala real é relativamente recente, face à dificuldade de armazenamento e sua instabilidade em solução líquida, o que está sendo superado a partir da possibilidade de sua produção *in situ*. Desta forma, a análise se baseou principalmente em resultados de estudos publicados, realizados em ensaios laboratoriais e escala piloto. Embora sejam verificadas algumas divergências entre os pesquisadores ou variações entre dosagens e pontos recomendados de aplicação no processo de tratamento, a maioria dos estudos indica que o ferrato pode ser uma tecnologia viável e promissora para sistemas de tratamento de água potável e representar uma melhor alternativa aos oxidantes existentes, fornecendo desinfecção e oxidação de compostos inorgânicos e alguns orgânicos sem impactos negativos nos processos a jusante. Também é esperada aplicação mais simples e de menor risco do que outros oxidantes fortes alternativos ao cloro, como ozônio e dióxido de cloro. Porém, os benefícios da adição de ferrato provavelmente variarão conforme características da água bruta (presença de interferentes, além de contaminantes) e objetivos a serem alcançados com seu uso no tratamento, como por exemplo, remoção de matéria orgânica visando controlar a formação de THM e AHA (subprodutos da desinfecção), remoção de compostos orgânicos, remoção de algas, entre outras finalidades.

Desta forma, recomenda-se a realização de ensaios em escalas laboratoriais, piloto e se possível, em escala real, em sistemas que apresentam problema de elevada formação de THM e AHA, visando avaliação da eficácia do uso do oxidante ferrato na remoção de precursores, minimizando a formação dos SPDs. Recomenda-se ainda, avaliação quanto à facilidade de sua produção *in situ*, de sua aplicação, controle de dosagem, possibilidade de implantação/adaptação em estações de tratamento de água existentes, além da avaliação dos custos operacionais e de implantação envolvidos (estudo de viabilidade).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVARENGA, J. A. *Avaliação da formação de subprodutos da cloração em água para consumo humano. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG*. Belo Horizonte, 2010.

2. BRITTO, J. M., RANGEL, M. C. *Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais*. Quím. Nova vol.31 nº.1. São Paulo, 2008.
3. CLARO, E. M. T. *Potencial de aplicação do processo fotocatalítico na água do rio Piracicaba. Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestra em Tecnologia*. Limeira, 2013.
4. DA SILVA FILHO, A; V. e DA SILVA, M. I. V. *Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura*. Mar.2017.
https://www.researchgate.net/publication/268049508_Importancia_das_Substancias_Humicas_para_a_Agricultura. Acessado em 30/05/2018.
5. EPA. *Environmental and cost life cycle assessment of disinfection options for municipal drinking water treatment. Office of Research and Development - National Homeland Security Research Center*. Oct. 2014.
6. EPA. *Environmental and cost life cycle assessment of disinfection options for municipal drinking water treatment. Office of Research and Development - National Homeland Security Research Center*. Oct. 2014.
7. GOODWILL, J. E. *Evaluation of Ferrate Preoxidation for Drinking Water Treatment. Dissertation Presented to University of Massachusetts Amherst in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor*. Sep. 2015.
8. HESPANHOL, I. *Remoção de compostos orgânicos e águas de consumo humano*. Revista DAE. Ed. 123 - n.1233. Ano 1980.
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100023 (acesso em 16/04/2018).
9. LIMA, G. M. *Desenvolvimento de correlação de formação de ácidos haloacéticos em água contendo substância húmica oxidada com cloro. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade de Ribeirão Preto*. Ribeirão Preto, 2014.
10. LOPES, F. M. F. *Comparação da flotação por ar dissolvido e sedimentação no tratamento de águas – estudo em escala de bancada utilizando policloreto de alumínio. Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental apresentado à UFSC*. Florianópolis, set. 2008.
11. MESSIAS, R. A. *Avaliação Estrutural de Ácidos Húmicos de Vermicomposto e Turfa por Diferentes Técnicas de Caracterização. Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos – USP*. São Carlos, 2004.
12. MICHELIN, A. F., FREITAS, M. C., SCARPIN, L. A., RIBAS, F. T., NASCIMENTO, A. F., BRONHARO, T. M. *Avaliação da ação desinfetante do ferrato(vi) em água para o consumo humano*. *Boletim Instituto Adolfo Lutz*; 24(1):51-5, 2014.
13. PASCHOALATO, C. F. P. R., TRIMAILOVAS, M. R., DI BERNARDO, L. *Formation of halogenated organic byproducts using peroxidation with chlorine, ozone and peroxone and post-chlorination of water containing humic substances*. Artigo Técnico. *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*. Vol.13, número 3, p. 313-322. Jul/Set 2008.
14. RECKHOW, D. A., REES, P., TOBIASON, J. *Use of Ferrate in Small Drinking Water Treatment Systems. EPA Grant Number: R835172 - Final Report. University of Massachusetts – Amherst*. Nov. 2015.
15. RODRIGUES, P. M. S. *Estudos sobre a matéria orgânica dissolvida na albufeira caldeirão. Dissertação de Doutorado apresentado à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*. Portugal. Porto, 2007.
16. ROSA, M. J., VIEIRA, P., MENAIA, J. *O tratamento de água para consumo humano face à qualidade da água de origem. Instituto Regulador de Águas e Resíduos (IRAR)*. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Portugal. 2009.
17. SILVA, E. S. *Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais. Dissertação apresentado à Universidade Federal da Paraíba para obtenção do título de Mestre*. João Pessoa, 2016.
18. *Website da Ferrator Treatment Technologies (FTT)*: <http://ferratetreatment.com/drinking-water-treatability/> (acesso em 16/04/2018).
19. WONG, K. *Preliminary Investigation of Ferrate for Drinking Water Treatment: Mussel Control and Synergy with Powdered Activated Carbon. Thesis submitted in conformity with the requirements for the degree of Masters of Applied Science. University of Toronto*. Toronto, 2016.

20. YANO, D. M. E. *Estudos de formação e remoção de subprodutos de desinfecção (SPDs) em águas contendo ácidos húmicos quando submetidas a dióxido de cloro. Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.* Campinas, 2007.