

I-218 - AVALIAÇÃO DE OXIDANTES ALTERNATIVOS AO CLORO PARA OXIDAÇÃO DA ÁGUA BRUTA DE ETAS VISANDO A REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

Maria Ester da Silva O. Nakagawa

Engenheira da Divisão ETA Rio Claro, do Departamento de Tratamento de Água da Metropolitana da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Joelma Mota Santos Silva

Técnica em Sistemas de Saneamento da Divisão ETA Taiacupeba, do Departamento de Tratamento de Água da Metropolitana da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Allan Saddi Arnesen

Engenheiro do Departamento de Execução de Projetos de Pesquisa, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Estrada Casa Grande-(Sp92) Km 95 - Biritiba Mirim - Brasil - Tel: +55 (11) 4694-7012 - e-mail: mesoliveira@sabesp.com.br.

RESUMO

A pré-oxidação é adotada em algumas Estações de Tratamento de Água (ETAs) com diversas finalidades, como, principalmente, remover cor e oxidar a matéria orgânica. O cloro é o principal agente químico utilizado na pré-oxidação, mas em águas com elevados teores de matéria orgânica isto pode implicar no problema de formação de subprodutos, como os trihalometanos. No entanto, há outros oxidantes que podem ser aplicados para oxidar a matéria orgânica sem levar à formação de subprodutos da cloração. Neste contexto, o presente trabalho avaliou através de ensaios de bancada a eficácia de oxidantes alternativos, como o H₂O₂ e o Ácido Peracético, em comparação com o cloro, para minimizar a formação de trihalometanos. A redução dos componentes precursores foi avaliada pelos resultados de fluorescência (matriz de excitação e emissão) e o método estatístico PARAFAC. Embora preliminares, os resultados indicaram que os oxidantes são eficientes em reduzir os componentes da matéria orgânica e ao mesmo tempo não formar os trihalometanos após a simulação do tratamento em bancada. O estudo irá prosseguir com novos testes de bancada e, principalmente, piloto para melhor simular as condições de escala real e permitir a determinação dos melhores produtos e suas dosagens para cada ETA estudada.

PALAVRAS-CHAVE: Matéria Orgânica na água, Pré-oxidação, Oxidantes Alternativos ao Cloro, Trihalometanos.

INTRODUÇÃO

A pré-oxidação é adotada em algumas Estações de Tratamento de Água (ETAs) com diversas finalidades, como: remover algas, remover cor, melhorar a eficiência da coagulação, oxidar a matéria orgânica para impedir o desenvolvimento de biofilme nos filtros, evitar incrustações em membranas, remover metais específicos ou mesmo com a finalidade de desinfecção.

O cloro é o principal agente químico utilizado na pré-oxidação, processo também chamado de précloração. Contudo, a reação entre o cloro e os materiais orgânicos presentes nas águas de mananciais pode propiciar a formação de subprodutos da desinfecção, como os Trihalometanos (THM). A Portaria nº 2914/2011, do Ministério da Saúde, estabelece o Valor Máximo Permitido (VMP) de 0,1 mg/L para o THM total.

Uma alternativa para minimizar a formação dos THM é a substituição do agente químico aplicado na pré-oxidação. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂), por exemplo, tem sido aplicado com sucesso para reduzir a formação de subprodutos em algumas ETAs da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Este produto é aplicado em baixas dosagens (entre 0,2 e 0,4 mg/L) no ponto de captação ou na chegada da ETA. Desta forma, o cloro só é aplicado em pontos posteriores do tratamento (inter ou pós-cloração), onde a concentração de matéria orgânica é menor devido aos processos convencionais de tratamento (coagulação, floculação e sedimentação).

Há, entretanto, outros agentes oxidantes ainda pouco avaliados para o mesmo propósito, como o ácido peracético. Este possui maior potencial de oxidação do que o H_2O_2 (em torno de seis vezes) e pode representar outra solução interessante em ETAs com elevadas concentrações de matéria orgânica na água bruta.

Neste contexto, o presente trabalho buscou avaliar dois oxidantes alternativos ao cloro, o H_2O_2 e o Ácido Peracético, na pré-oxidação de ETAs de tratamento convencional da RMSP.

OBJETIVO

Avaliar as técnicas de pré-oxidação com peróxido de hidrogênio e ácido peracético para redução de matéria orgânica precursora à formação de THM.

MATERIAIS E MÉTODOS

As duas ETAs cujas águas foram estudadas neste trabalho são da RMSP e atualmente já adotam a pré-oxidação com H_2O_2 na maior parte do tempo. No âmbito deste estudo, estas ETAs foram nomeadas de I e II, sendo que suas características gerais estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Algumas características das ETAs estudadas.

*Fonte: Relatório Anual de Qualidade da Água – 2015, Sabesp (disponível em: http://www.sabesp.com.br/calandraweb/toq/2015/Sao_Paulo.pdf).

ETA	Condição do Manancial*	Processo de tratamento	Vazão (nominal)	Pontos de Oxidação / Desinfecção
I	Boa, com alguma presença de esgotos domésticos	Convencional	15 m ³ /s	Pré-oxidação H_2O_2 Inter-cloração Pós-cloração
II	Boa, sem fontes de poluição significativas	Convencional	4 m ³ /s	Pré-oxidação com H_2O_2 Pós-cloração

A avaliação dos agentes químicos H_2O_2 e do Ácido Peracético consiste na seguinte metodologia:

- **Comparação inicial dos oxidantes:** teste em bancada (jarteste) para avaliar a capacidade de remoção de matéria orgânica e precursores de THM, e comparando o desempenho dos oxidantes alternativos ao do cloro. Este procedimento foi realizado apenas para a ETA I;
- **Simulação do processo de tratamento em bancada:** testando o ácido peracético como pré-oxidante, e comparando seu desempenho na remoção de matéria orgânica e precursores de THM ao do cloro. O procedimento de teste será realizado de forma semelhante ao apresentado por Lopes et al. (2016). O procedimento foi aplicado nas duas ETAs estudadas.

As análises realizadas para avaliar a remoção de matéria orgânica e precursores de formação de THM foram, respectivamente, Carbono Orgânico Total e Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência (EEM). Além disso, foram avaliados os parâmetros cor (aparente e verdadeira), pH e THM total (das amostras finais dos testes, 0h, e após 24h de contato). A Tabela 2 apresenta os métodos e equipamentos utilizados para análise dos parâmetros mencionados.

Tabela 2: Parâmetros, métodos, limites de quantificação e equipamentos utilizados nas análises dos parâmetros analisados nos testes.

Parâmetro	Métodos	Limite de Quantificação	Incerteza de Medição	Equipamento
pH	APHA 4500 H+B	-	± 0,27	Dual Star
Cor	APHA 2120 C	5 UC	1 UC	Aquacolor Cor
EEM	Espectrometria de fluorescência	N/A	-	AQUALOG-HORIBA
COT	APHA 5310B	0,5 mg/L	5,9%	TOC-L-CPN Shimadzu e amostrador automático ASI-L
THM	USEPA 5021 A	1 µg/L	20%	Cromatógrafo Gasoso 7890A acoplado ao Espectrômetro de Massa 5975C (CG/MS) Agilent, com amostrador automático Combi Pal

O equipamento utilizado para as análises de EEM foi o AQUALOG, da Empresa HORIBA, que utiliza uma lâmpada de Xenon (150W), que opera em uma faixa de excitação de 230 a 630 nm (passos de 5nm) e possui um detector espectrógrafo sensível para registrar a emissão das moléculas presentes na água. Esta análise exige que todas as amostras sejam filtradas em membranas de 0,45 µm, pois a presença de sólidos suspensos influencia negativamente nos resultados.

Com os resultados de EEM é possível verificar os componentes presentes da matéria orgânica, tais como ácidos húmicos, fúlvicos e proteínas presentes na amostra de água (YANG et al., 2015). Para decomposição dos resultados de EEM em componentes foi utilizado o método estatístico PARAFAC (*Parallel Factor Analysis*), sendo determinados valores de intensidade dos componentes em cada amostra analisada.

A etapa de **Comparação inicial dos oxidantes** foi realizada no dia 16/12/16, sendo que o teste de jarros consistiu na comparação do Ácido Peracético, H₂O₂ e Cloro, para duas dosagens testadas de cada produto químico. As doses de H₂O₂ e cloro foram determinadas com base no histórico de dosagens mínima e máxima aplicadas nas ETAs. Após a aplicação dos produtos químicos, estes eram mantidos em contato com a água bruta, sob agitação de 80 RPM, durante uma hora. Coletas eram realizadas nos tempos 5 min, 30min e 1 hora, para realização dos parâmetros pH, Cor (aparente e verdadeira), Carbono Orgânico Total (COT), EEM e THM. Nem todos os parâmetros foram analisados em todos os tempos de coleta (ver esquema ilustrativo do teste na Figura 1).

Após uma hora de contato, a água foi coletada, filtrada em papel membrana de 0,45 µm, e adicionou-se uma dosagem de 3mg/L de cloro. Depois de homogeneizada, aguardou-se 20 minutos de contato e coletou-se amostras para análises de cloro residual livre e THM.

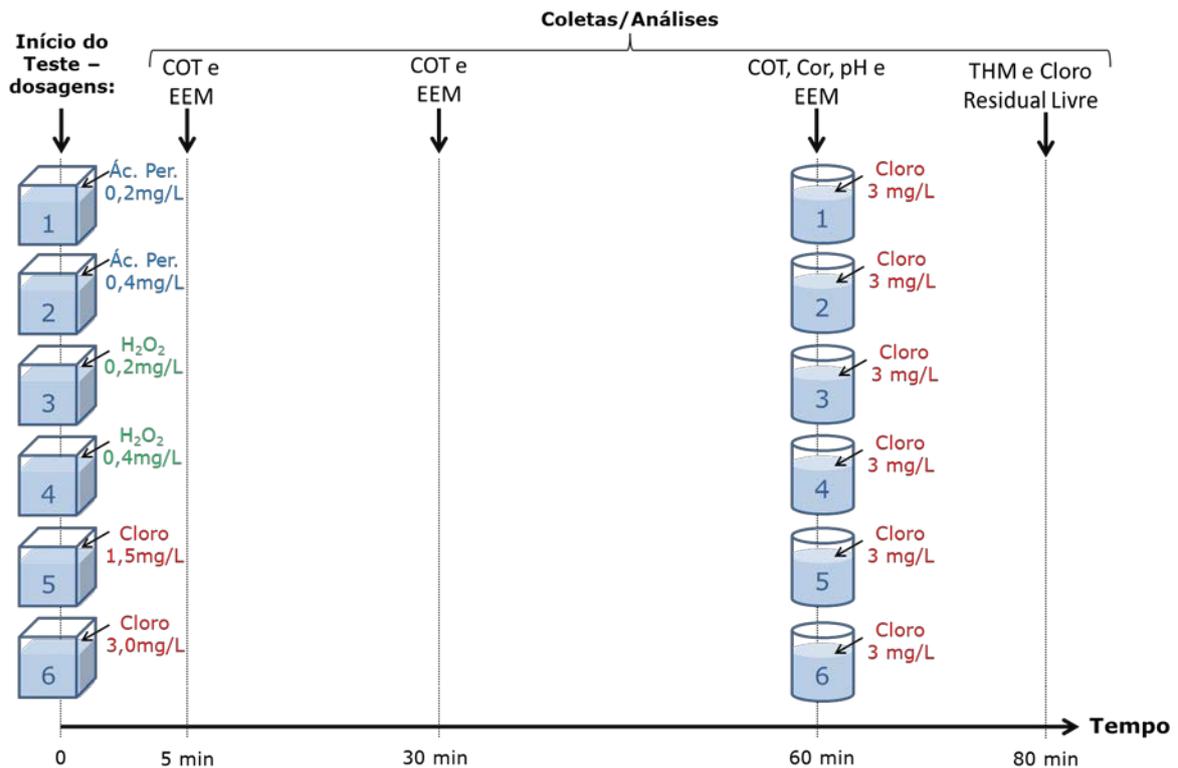


Figura 1: Representação esquemática do teste de bancada para comparação inicial dos oxidantes aplicados à pré-oxidação. Imagem ilustrativa sem escala.

Após esta comparação inicial, considerou-se que, para avaliar o efeito dos diferentes oxidantes sobre os precursores de formação de THM, era importante simular o ciclo completo do tratamento, isto é, processos de coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção final e correção de pH.

Nesta **Simulação do Processo de Tratamento em Bancada**, a diferença entre os jarros consistiu na variação do pré-oxidante aplicado, sendo dois jarros para o Ácido Peracético (dosagens de 0,25 e 0,50 mg/L), dois para o H₂O₂ (dosagens de 0,25 e 0,50 mg/L) e dois para o cloro (dosagens de 1,5 e 3,0 mg/L).

A Figura 2 apresenta um esquema ilustrativo do teste de bancada. Este teste foi realizado duas vezes para a ETA I (datas: 17/02/17 e 26/04/17) e uma vez para a ETA II (data: 11/05/17).

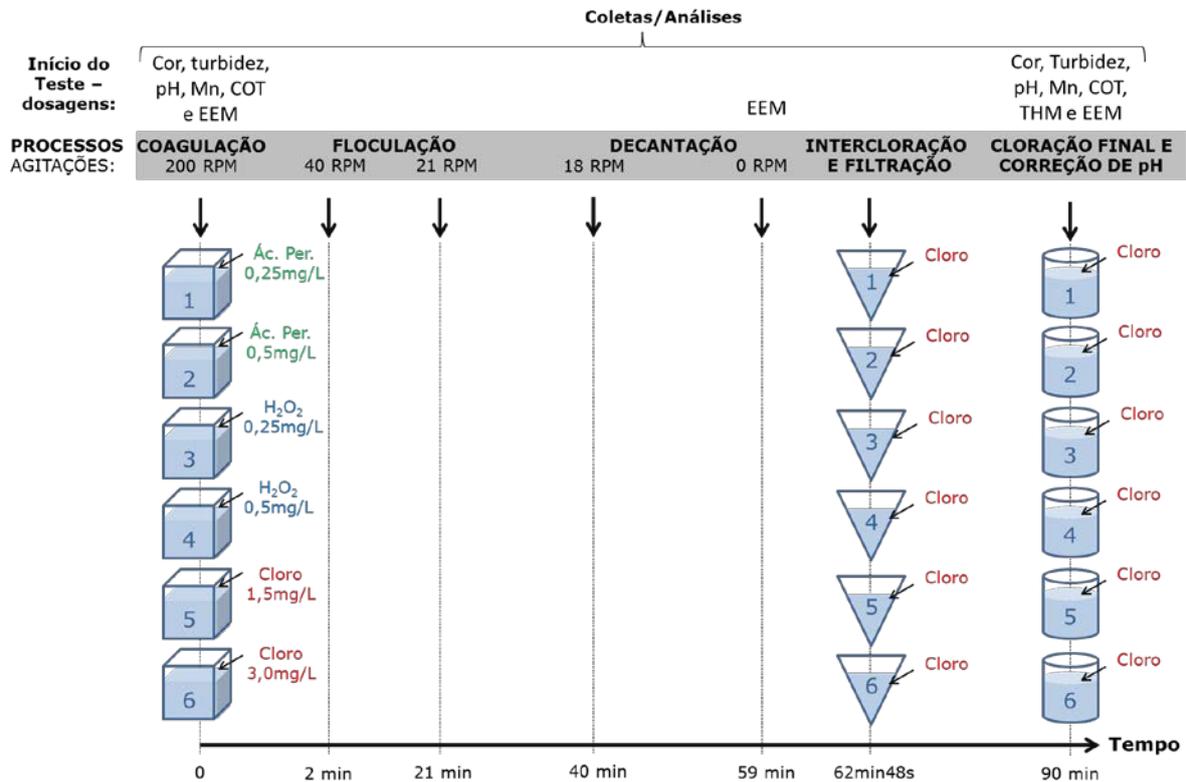


Figura 2: Representação esquemática do teste de bancada para Simulação do processo de tratamento aplicados à pré-oxidação. Imagem ilustrativa sem escala.

Os produtos químicos utilizados na simulação dos processos de coagulação, inter-cloração e cloração final para as duas ETAs estão apresentados na Tabela 3. As dosagens aplicadas foram as da escala real dos dias dos testes e também estão apresentadas nesta Tabela. A filtração foi simulada utilizando filtros de membrana de papel de 0,45µm.

Tabela 3: Produtos químicos e dosagens aplicados na coagulação, na intercloração e na cloração final para as duas ETAs estudadas nos dias dos testes.

ETA	Data	Coagulantes		Intercloração	Cloração final
		Cloreto Férrico	Sulfato de Alumínio		
I	17/02/17	0,91 mg/L	16,60 mg/L	3,34 mg/L	3,47 mg/L
	26/04/17	2,01 mg/L	15,98 mg/L	2,96 mg/L	2,72 mg/L
II	11/05/17	-	13,0 mg/L	-	2,0 mg/L

Além da simulação, foram coletadas em cada ETA estudada amostras em diversos pontos ao longo do tratamento para análise de EEM e determinação da variação dos componentes da matéria orgânica na água. Os pontos de coleta no processo de tratamento foram:

- ETA I: bruta, coagulada, decantada, filtrada e final;
- ETA II: bruta, coagulada, decantada, filtrada e final.

RESULTADOS ESPERADOS

Testes com oxidantes

Os resultados obtidos na Comparação Inicial dos Oxidantes, realizado na **ETA I**, estão apresentados na Tabela 4 (todos os parâmetros analisados) e no gráfico das Figuras 3 e 4 (resultados de decomposição EEM/PAFAFAC).

Tabela 4: Resultados do teste de Comparação inicial dos oxidantes, realizado no dia 16/12/16 na ETA I.

Amostra d'água	Cor (mgPt-Co/L)		pH	Residual de Cloro Livre (mg/L)	COT (mg/L)	THM (mg/L)
	Aparente	Verdadeira				
Bruta	104	16,3	6,76	-	6,2	-
Jarro 1 – Ácido Peracético (0,2 mg/L) - final	114	16	7,02	1,21	5,8	0,0350
Jarro 2 – Ácido Peracético (0,4 mg/L) - final	107	16,8	7,16	1,04	6,1	0,0320
Jarro 3 – H ₂ O ₂ (0,2 mg/L) - final	111	16	7,02	1,12	6,3	0,0330
Jarro 4 – H ₂ O ₂ (0,4 mg/L) - final	119	14,9	7,10	0,91	5,6	0,0340
Jarro 5 – Cloro (1,5 mg/L) - final	109	14,4	7,09	1,51	5,9	0,0300
Jarro 6 – Cloro (3,0 mg/L) - final	125	12,2	7,06	1,84	6,1	0,0320

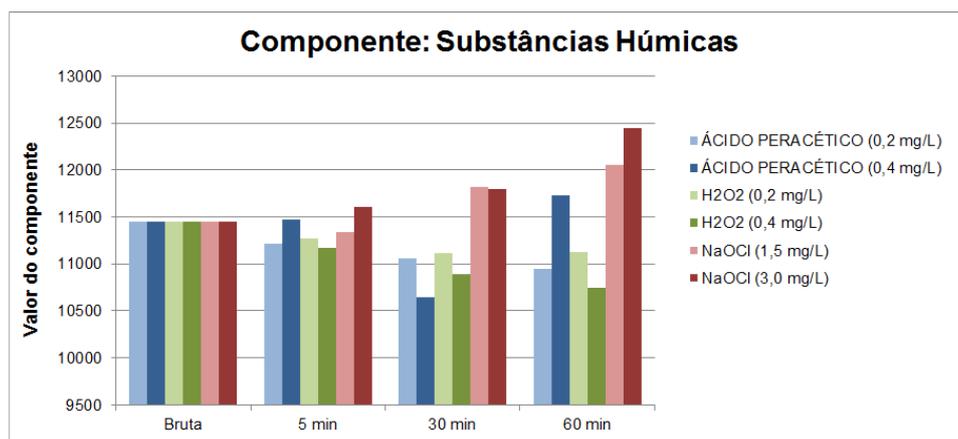


Figura 3: Gráfico dos resultados das substâncias húmicas no teste de Comparação inicial dos oxidantes, realizado no dia 16/12/16, na ETA I.

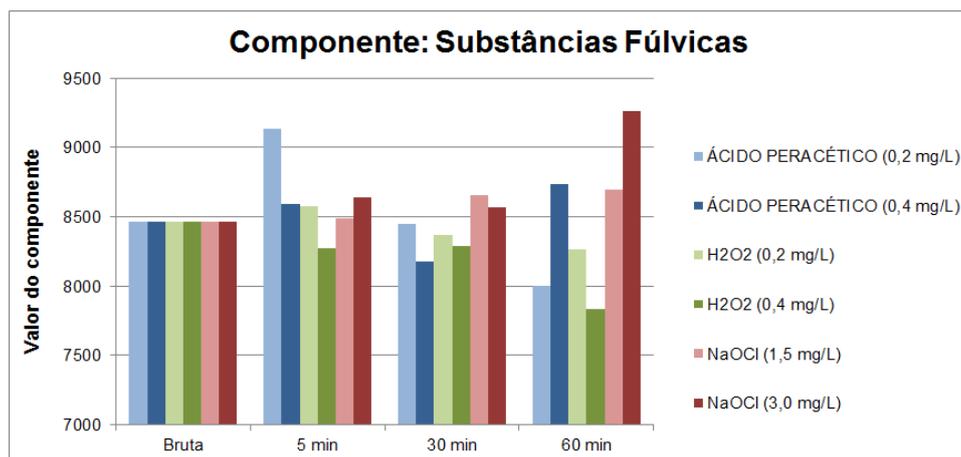


Figura 4: Gráfico dos resultados das substâncias húmicas no teste de Comparação inicial dos oxidantes, realizado no dia 16/12/16, na ETA I.

Neste teste inicial de Comparação inicial dos oxidantes, observou-se que:

- Não ocorreu remoção significativa de cor (aparente e verdadeira) em nenhum dos jarros;
- Não ocorreu variação considerável de pH na água de nenhum dos jarros;
- Não houve variação significativa da concentração de COT (todas as variações, com exceção da verificada no Jarro 4, ficaram dentro da incerteza do método);
- O Ácido Peracético consome menos cloro do que o H₂O₂;
- Não houve variação significativa entre os valores formados de THM. No entanto, deve-se destacar que o tempo de contato da água com o cloro foi curto, provavelmente insuficiente para formação dos subprodutos;
- De forma geral, os resultados das análises das componentes da matéria orgânica (húmicas e fúlvicas) não resultaram em variações significativas, conforme se pode observar na Tabela 5. Os oxidantes Ácido Peracético e H₂O₂ implicaram em redução das substâncias húmicas e fúlvicas, analisadas pela técnica EEM/PARAFAC, em magnitudes semelhantes. Já ao se aplicar o pré-oxidante cloro, verificou-se um aumento no valor relativo das substâncias húmicas e fúlvicas.

Tabela 5: Resultados de variação dos componentes da matéria orgânica no teste de Comparação inicial dos oxidantes testados, realizado no dia 16/12/16, na ETA I.

Comparação inicial (16/12/16)	Variação em relação à Bruta	
	Após 60 min de contato	
Oxidante:	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	SUBSTÂNCIAS FÚLVICAS
Jarro 1 – Ácido Peracético (0,25 mg/L)	-4%	-5%
Jarro 2 – Ácido Peracético (0,50 mg/L)	2%	3%
Jarro 3 – H ₂ O ₂ (0,25 mg/L)	-3%	-2%
Jarro 4 – H ₂ O ₂ (0,50 mg/L)	-6%	-7%
Jarro 5 – Cloro (1,50 mg/L)	5%	3%
Jarro 6 – Cloro (3,00 mg/L)	9%	9%

Os resultados da 1ª Simulação do Processo de tratamento realizado na **ETA I**, no dia 17/02/17, estão apresentados na Tabela 6 e nos gráficos das Figuras 5 e 6 (EEM/PARAFAC, componentes húmicas e fúlvicas, respectivamente).

Tabela 6: Resultados das águas finais dos jarros 1ª Simulação do Processo de tratamento, realizado no dia 17/02/17 na ETA I.

Amostra d'água	COT (mg/L)	THM 0h (mg/L)
Bruta	5,6	-
Jarro 1 – Ácido Peracético (0,25 mg/L) - final	5,7	0,0068
Jarro 2 – Ácido Peracético (0,50 mg/L) - final	5,7	0,0041
Jarro 3 – H ₂ O ₂ (0,25 mg/L) - final	5,9	0,0068
Jarro 4 – H ₂ O ₂ (0,50 mg/L) - final	6,0	0,0041
Jarro 5 – Cloro (1,50 mg/L) - final	5,6	0,0047
Jarro 6 – Cloro (3,00 mg/L) - final	6,0	0,0048

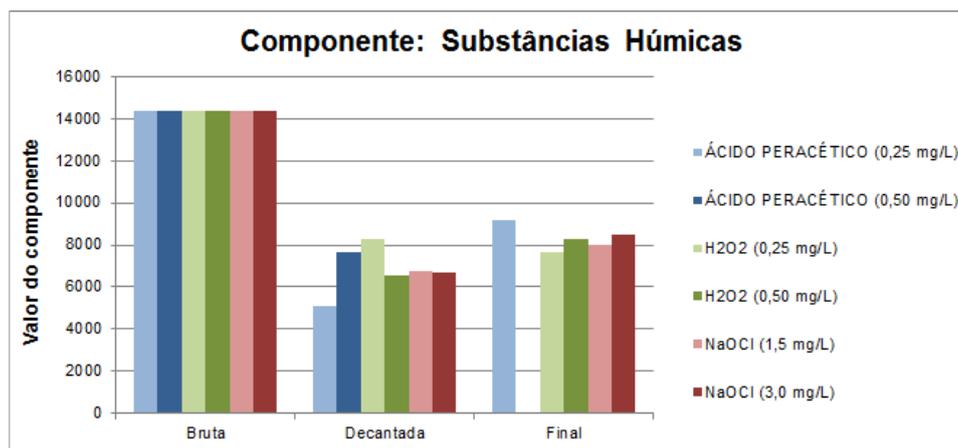


Figura 5: Gráfico dos resultados das substâncias húmicas no teste de Simulação do Processo de Tratamento, realizado no dia 17/02/17, na ETA I.

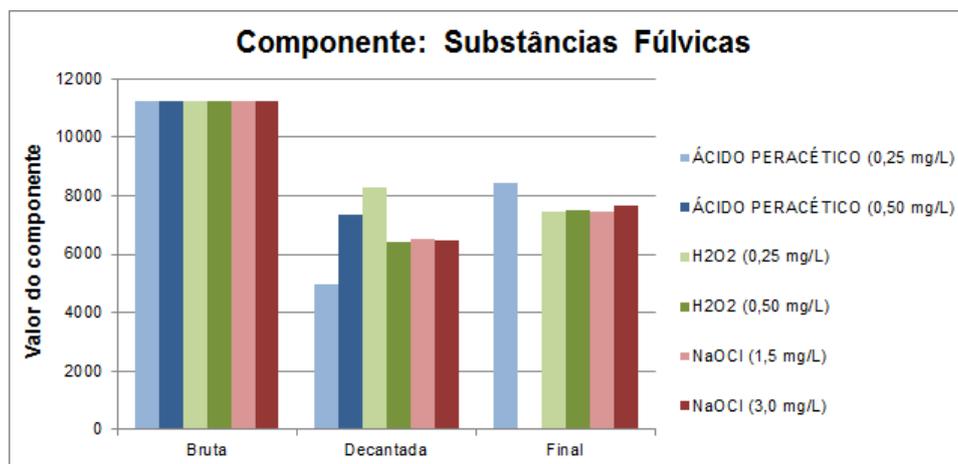


Figura 6: Gráfico dos resultados das substâncias fúlvicas no teste de Simulação do Processo de Tratamento, realizado no dia 17/02/17, na ETA I.

Nesta 1ª Simulação do Processo de tratamento em bancada, observou-se que:

- Não ocorreu variação significativa dos valores de COT, assim como havia sido observado no teste anterior;
- Pelos resultados da aplicação do método PARAFAC aos dados EEM verificou-se uma redução mais intensa do componente relativo aos ácidos húmicos do que a dos fúlvicos. Entretanto, não entendeu-se o aumento dos valores dos componentes da água decantada para a final, já que no processo em escala real sabe-se que ocorre a redução do processo de sedimentação até a água final (como será visto adiante). Desta forma, foi muito importante refazer a simulação (2ª Simulação realizada em 26/04/17);
- Os resultados de THM instantâneo (ou 0h – coletado logo após o processo) também não permitiu uma interpretação conclusiva, já que os resultados foram muito similares. Apenas destaca-se que os menores valores observados de THM 0h foram verificados para os jarros que receberam na pré-oxidação Ácido Peracético (0,5 mg/L) e H₂O₂ (0,5 mg/L). Para os próximos testes, resolveu-se coletar também o THM 24h, permitindo um tempo maior de contato entre os precursores (húmicos e fúlvicos) e o cloro.

Os resultados da 2ª Simulação do Processo de tratamento realizado na **ETA I**, no dia 26/04/17, após os ajustes na metodologia do teste mencionados acima estão apresentados na Tabela 7 e nos gráficos das Figuras 7 e 8 (EEM/PARAFAC, componentes húmicos e fúlvicos, respectivamente).

Tabela 7: Resultados das águas finais dos jarros da 2ª Simulação do Processo de tratamento, realizado no dia 26/04/17 na ETA I.

Amostra d'água	COT (mg/L)	THM 0h (mg/L)	THM 24h (mg/L)
Bruta	5,4	-	-
Jarro 1 – Ácido Peracético (0,25 mg/L) - final	5,9	0,0140	0,0190
Jarro 2 – Ácido Peracético (0,50 mg/L) - final	5,4	0,0140	0,0180
Jarro 3 – H ₂ O ₂ (0,25 mg/L) - final	5,9	0,0150	0,0210
Jarro 4 – H ₂ O ₂ (0,50 mg/L) - final	5,7	0,0088	0,0110
Jarro 5 – Cloro (1,50 mg/L) - final	5,6	0,0210	0,0370
Jarro 6 – Cloro (3,00 mg/L) - final	5,9	0,0350	0,0640

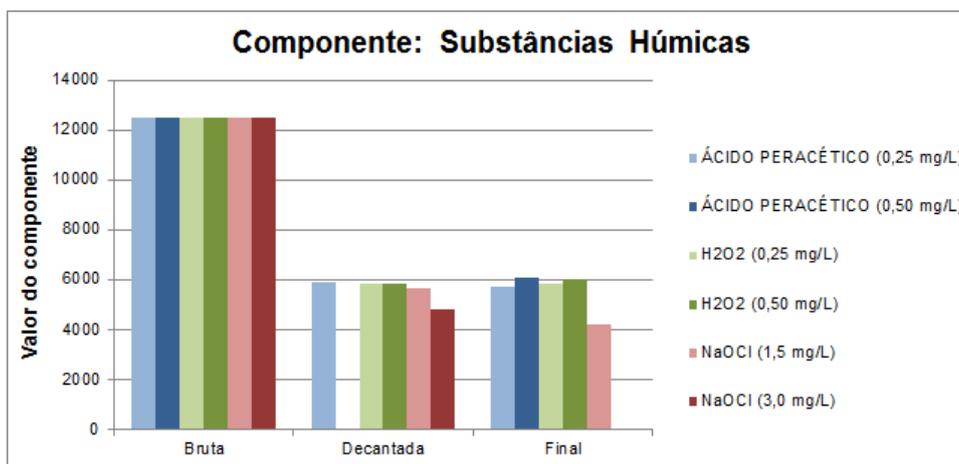


Figura 7: Gráfico dos resultados das substâncias húmicas no teste de Simulação do Processo de Tratamento, realizado no dia 26/04/17, na ETA I.

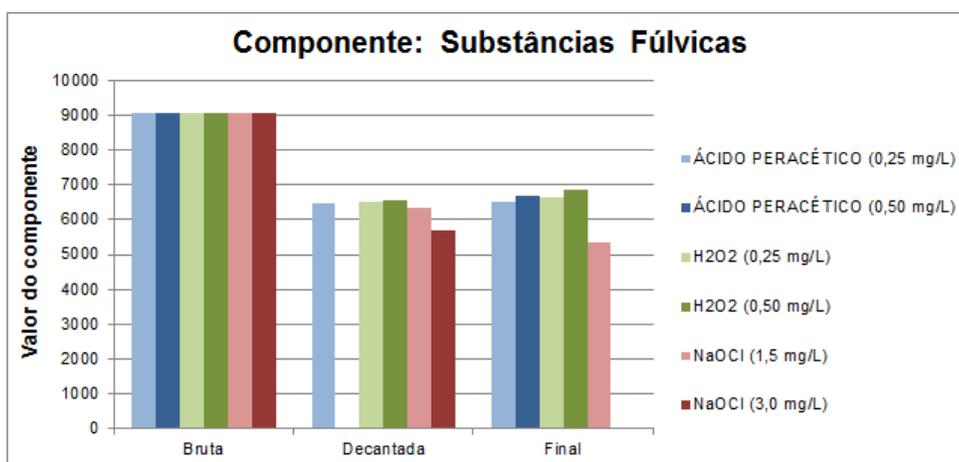


Figura 8: Gráfico dos resultados das substâncias fúlvicas no teste de Simulação do Processo de Tratamento, realizado no dia 26/04/17, na ETA I.

Na 2ª Simulação do Processo de tratamento em bancada, observou-se que:

- As reduções dos componentes ao longo do processo simulado foram equivalente para os dois oxidantes alternativos (Ácido Peracético e H₂O₂), enquanto que mais intensa para a oxidação com cloro. Contudo, os valores de THM formado (0h e 24h) foram superiores para os jarros com cloro como pré-oxidantes (ver Tabela 8), indicando que os precursores (húmicos e fúlvicos) foram quebrados formando subprodutos;
- A menor formação de THM foi verificada utilizando o oxidante H₂O₂ na maior dosagem, indicando que ele é efetivo na redução dos precursores de THM;
- Embora os resultados de fluorescência tenha detectado redução de componentes de matéria orgânica que são precursores de formação de THM, não foi possível observar variação significativa de COT ao longo do tratamento simulado;
- As substâncias húmicas foram mais removidas no processo de tratamento do que as fúlvicas, igualmente ao que havia ocorrido na 1ª Simulação de tratamento.

Tabela 8: Resultados de variação dos componentes da matéria orgânica na 2ª Simulação do tratamento em bancada, realizado no dia 26/04/17, na ETA I.

2ª Simulação do tratamento (26/04/17)	Variação em relação à Bruta	
	Até o final da simulação do tratamento	
Oxidante:	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	SUBSTÂNCIAS FÚLVICAS
Jarro 1 – Ácido Peracético (0,25 mg/L)	-54%	-28%
Jarro 2 – Ácido Peracético (0,50 mg/L)	-51%	-26%
Jarro 3 – H ₂ O ₂ (0,25 mg/L)	-53%	-27%
Jarro 4 – H ₂ O ₂ (0,50 mg/L)	-52%	-25%
Jarro 5 – Cloro (1,50 mg/L)	-66%	-41%
Jarro 6 – Cloro (3,00 mg/L)	-100%	-100%

Os resultados da Simulação do Processo de tratamento realizado na **ETA II** no dia 11/05/17 estão apresentados na Tabela 9 e as Figura 9 e 10 apresentam os gráficos da decomposição EEM/PARAFAC para substâncias húmicas e fúlvicas, respectivamente.

As características da água bruta da **ETA II** neste dia eram as seguintes:

- Alcalinidade: 0,21 mg/L CaCO₃
- Condutividade: 12,36 µS/cm
- Cor aparente: 28,00 mgPt-Co/L
- pH: 6,00
- Turbidez: 1,50 NTU

Tabela 9: Resultados das águas finais dos jarros da Simulação do Processo de tratamento, realizado no dia 11/05/17 na ETA II.

Amostra d'água	COT (mg/L)	THM instantâneo (mg/L)	THM 24h (mg/L)
Jarro 1 – Ácido Peracético (0,25 mg/L)	6,4	0,0031	0,0050
Jarro 2 – Ácido Peracético (0,50 mg/L)	8,8	0,0013	0,0027
Jarro 3 – H ₂ O ₂ (0,25 mg/L)	8,8	0,0044	0,0068
Jarro 4 – H ₂ O ₂ (0,50 mg/L)	6,6	0,0032	0,0053
Jarro 5 – Cloro (1,5 mg/L)	7,1	0,0079	0,0120
Jarro 6 – Cloro (3,0 mg/L)	7,1	0,0160	0,0220

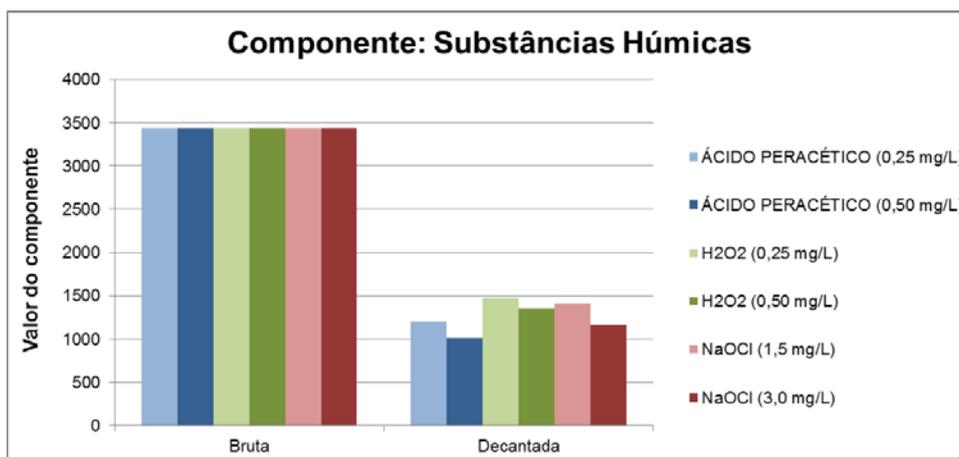


Figura 9: Gráfico dos resultados das substâncias húmicas no teste de Simulação do Processo de Tratamento, realizado no dia 11/05/17, na ETA II.

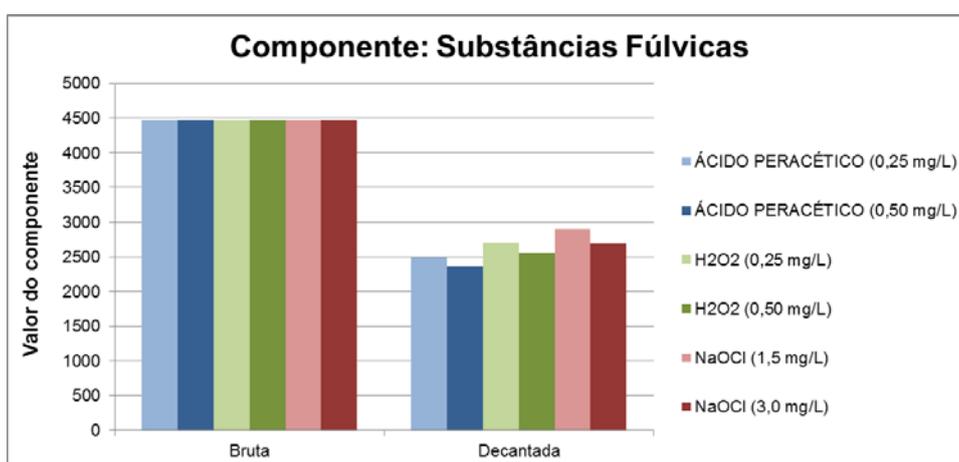


Figura 10: Gráfico dos resultados das substâncias fúlvicas no teste de Simulação do Processo de Tratamento, realizado no dia 11/05/17, na ETA II.

Na Simulação do Processo de tratamento em bancada para a ETA II, observou-se que:

- Ocorreu um problema com os resultados de EEM da água final e, portanto, estes foram desconsiderados da interpretação;
- Houve uma redução semelhante dos valores dos componentes da água bruta para a final entre os oxidantes testados, sendo que a maior redução foi observada para o ácido peracético (ver Tabela 10). Coincidentemente, os menores valores de THM formado foram observados para este mesmo oxidante, o que permite inferir que o oxidante foi o mais efetivo na redução dos componentes precursores sem levar à formação de THM.

Tabela 10: Resultados de variação dos componentes da matéria orgânica na Simulação do tratamento em bancada, realizado no dia 11/05/17, na ETA I.

Simulação do tratamento (11/05/17)	Variação em relação à Bruta	
	Até a coleta da água decantada	
Oxidante:	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	SUBSTÂNCIAS FÚLVICAS
Jarro 1 – Ácido Peracético (0,25 mg/L)	-65%	-45%
Jarro 2 – Ácido Peracético (0,50 mg/L)	-70%	-47%
Jarro 3 – H ₂ O ₂ (0,25 mg/L)	-57%	-40%
Jarro 4 – H ₂ O ₂ (0,50 mg/L)	-61%	-43%
Jarro 5 – Cloro (1,50 mg/L)	-59%	-35%
Jarro 6 – Cloro (3,00 mg/L)	-66%	-40%

Variações dos componentes húmicos e fúlvicos nos processos de tratamento

Foram também analisadas as variações dos componentes húmicos e fúlvicos da matéria orgânica no processo em escala real das duas ETAs. Os resultados estão apresentados nas Figuras 11 e 12 e na Tabela 11, respectivamente.

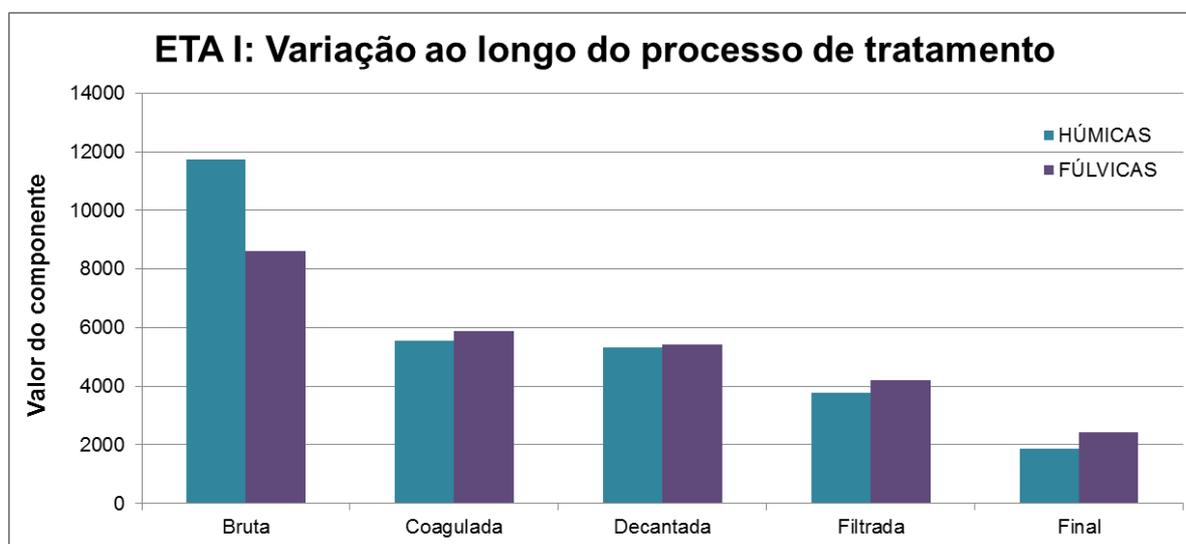


Figura 11: Gráfico dos resultados dos valores dos componentes relativos às substâncias húmicas (barras azuis) e fúlvicas (barras roxas) de águas coletadas em diversos pontos ao longo do processo de tratamento da ETA I (amostras do dia 04/05/2017).

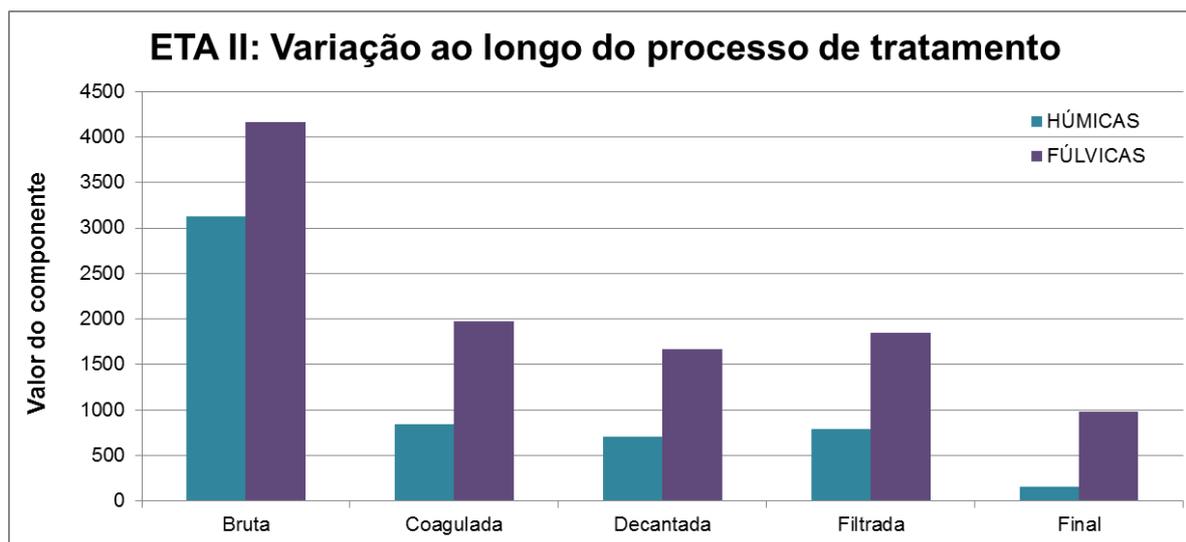


Figura 12: Gráfico dos resultados dos valores dos componentes relativos às substâncias húmicas (barras azuis) e fúlvicas (barras roxas) de águas coletadas em diversos pontos ao longo do processo de tratamento da ETA I (amostras do dia 04/05/2017).

Tabela 11: Resultados de variação das componentes relativas a substâncias húmicas e fúlvicas de diversas etapas dos processos de tratamento das ETAs I e II em relação à água bruta.

ETAPA DO PROCESSO:	VARIÇÃO EM RELAÇÃO À BRUTA			
	ETA I		ETA II	
	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	SUBSTÂNCIAS FÚLVICAS	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	SUBSTÂNCIAS FÚLVICAS
Bruta	-	-	-	-
Coagulada	-53%	-32%	-73%	-53%
Decantada	-55%	-37%	-77%	-60%
Filtrada	-68%	-51%	-75%	-56%
Final	-84%	-72%	-95%	-76%

Com base nos resultados das datas coletadas (04/05 e 18/05, respectivamente, para as ETAs I e II), observou-se que:

- Ocorreu um padrão de redução dos componentes ao longo do processo de tratamento para as duas ETAs;
- As substâncias húmicas são mais facilmente removidas ao longo do tratamento, padrão observado para ambas as ETAs;
- Os valores absolutos dos componentes nas águas das ETAs são consideravelmente diferentes, sendo os da ETA I superiores;
- Na ETA I ocorreu maior incidência de ácidos húmicos na água bruta, enquanto que na ETA II os fúlvicos predominaram;
- A ETA II apresenta uma eficiência de remoção dos componentes húmicos e fúlvicos superior ao da ETA I;
- A redução considerável (de 32% e 53%, respectivamente, para as ETAs I e II) da água bruta para a coagulada pode ser justificado pelo início da formação de flocos e a filtração a vácuo em membrana de 0,45 µm, procedimento essencial para realização da análise de EEM.

CONCLUSÕES / PRÓXIMOS PASSOS

Avaliando de forma geral os resultados até então obtidos, pode-se concluir que:

- Mesmo os valores de COT não terem variado ao longo dos testes de jarros, observou-se que os componentes relativos a ácidos húmicos e fúlvicos apresentaram variação nos testes, o que indicou boa sensibilidade do método de fluorescência para mapear potenciais precursores de formação de THM;
- A redução dos componentes relacionados às substâncias húmicas são mais removidos ao longo do processo de tratamento (para ambas as ETAs estudadas), do que os das fúlvicas;
- As simulações dos processos de tratamento em bancada testando diferentes oxidantes indicaram alguns aspectos interessantes, como:
 - O cloro é efetivo em destruir os componentes precursores (ácidos húmicos e fúlvicos), mas levando à formação de THM em concentrações superiores aos encontrados quando utilizados outros oxidantes (ácido peracético e peróxido de hidrogênio);
 - Os oxidantes alternativos indicaram ser efetivos em reduzir os precursores e não formar THM, sendo que o H₂O₂ mostrou-se melhor para a ETA I e o Ácido Peracético melhor para a ETA II. Entretanto, mais repetições de testes de jarros deverão ser feitas para corroborar estes resultados.
- As reduções dos precursores ao longo do tratamento em escala real foram mais intensas do que os testes de bancada, indicando um distanciamento, normal, entre a simulação de bancada e o processo.

No contexto atual, entende-se como sendo os próximos passos:

- Repetições de simulações de bancada comparando os oxidantes testados e avaliando outras alternativas (como o permanganato de potássio, por exemplo);
- Testes em escala piloto, com fluxo contínuo, permitindo uma simulação melhor do processo de tratamento de escala real, para determinar melhores produtos e suas dosagens para cada ETA estudada.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem às empresas HORIBA e CYGNUS pelo fornecimento do equipamento AQUALOG para testes e suporte na condução dos testes. Também agradecemos a toda equipe da SABESP envolvida na elaboração do trabalho, especialmente às equipes dos Laboratórios MARG e MCEC pelas análises de THM, EEM e COT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed. Washington: APHA, 1998, 937p.
2. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Method 5021A - Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis. Revisão 2. 2014.
3. YANG, L. et al. Occurrence and behaviors of fluorescence EEM-PARAFAC components in drinking water and wastewater treatment systems and their applications: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol.22, n.9, pp. 6500-6510. 2015.
4. LOPES, W.R. et al. Pré-Oxidação Com H₂O₂ para redução de thm na água: testes em bancada com água do Sistema Guarapiranga. In Anais 26º Encontro Técnico da AESABESP. 2016.