

O MAIOR
EVENTO DE
SANEAMENTO
DA AMÉRICA
LATINA



18 A 20
SETEMBRO 2018
EXPO CENTER
NORTE
SÃO PAULO - SP

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. Cod.: 9890

Eloisa H. Cherbakian

ehcherbakian@sabesp.com.br

Rua Nicolau Gagliard, 313 – Pinheiros - S. Paulo/SP

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.

Matéria Orgânica Natural

A matéria orgânica natural (MON) é um dos principais precursores na formação e especiação dos subprodutos da desinfecção.

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.**

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*).



Fatores que influenciam na formação de SPDs

Principais fatores que influenciam a formação de SPDs em um processo de desinfecção com cloro:

- **pH;**
- **tempo de contato;**
- **temperatura;**
- **natureza e concentração da matéria orgânica natural;**
- **concentração de nitrogênio;**
- **dosagem de cloro aplicada;**
- **residual de cloro livre e**
- **concentração de brometos.**



Formas de controle de formação de SPDs

Dos processos **mais usuais** para evitar-se a formação desses SPDs, destacam-se:

- A remoção dos precursores através de coagulação/ floculação/ decantação e filtração.
- Alteração dos pontos de cloração na ETA, clorando-se preferencialmente após alguma etapa de remoção de precursores; redução na dosagem de cloro e diminuição no tempo de contato.
- Adsorção de COD em carvão ativado (CAP, CAG, CAB).
- Utilização de **oxidantes alternativos ao cloro**, como dióxido de cloro, ozônio, cloraminas, permanganato, peróxido de hidrogênio e ferrato.
- Uso de **processos combinados** (por exemplo, POA*: O₃, O₃/H₂O₂ ou O₃/UV preferencialmente combinados com um componente biológico, como filtros CAB; O₃/UF), entre outros processos e combinações.
- Em situações específicas, até mesmo tecnologias mais modernas e dispendiosas como osmose reversa (OR), nanofiltração (NF) são utilizadas.

* O **tratamento POA seguido por BAC é particularmente eficaz**, e este método já é usado em várias estações de tratamento em várias cidades e países para minimizar a quantidade de cloro usada para desinfecção, para controlar o sabor e odor e evitar a formação de SPDs (ZAINUDIN et al, 2018).



Outras formas de controle de formação e remoção de SPDs

E. Fotocatálise

O processo utiliza óxidos de um metal semicondutor como catalisador e oxigênio como agente oxidante combinados à radiação. 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). Segundo Claro, E.M.T. (2013), a fotocatálise heterogênea poderia ser aplicada na entrada do tratamento de uma ETA convencional de ciclo completo, auxiliando na redução de matéria orgânica e inativação de microrganismos, reduzindo a quantidade necessária de cloro e com isso, possível formação de SPDs.

O desafio é separar o catalisador ou fixá-lo em meio suporte (como zeólitas, cerâmicas, sílicas, vidros, polímeros, entre outros).

Formas de controle de formação e remoção de SPDs

F. Oxidação pelo “FERRATO”

O íon ferrato (FeO_4^{2-}), também conhecido como Fe (VI), é um íon no estado de oxidação +6 do ferro. Na decomposição, reduz-se a um Fe (III) não tóxico ou um hidróxido férrico (III) insolúvel (Fe(OH)_3) - coagulante convencional => **múltipla função (oxidante, coagulante e desinfetante).**

Pouco utilizado 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).

Avanços na **fabricação *in situ* de ferrato de sódio** (Na_2FeO_4) incentivaram o aumento da pesquisa em suas aplicações, observando suas diversas propriedades.

Formas de controle de formação e remoção de SPDs

F. Oxidação pelo “FERRATO” (continuação)

- ✓ Poderoso oxidante em uma ampla faixa de pH (EPA, 2014; Wong, 2016).
- ✓ Em níveis mais baixos de pH, o ferrato produz um potencial redox de 2,20 V, enquanto níveis mais altos de pH produzirão potenciais redox mais baixos de cerca de 0,72 V.
- ✓ Fe (VI) é mais eficaz a um pH ligeiramente ácido de cerca de 6,4 (Wong, 2016).

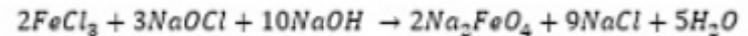
Ação do Ferrato – Remoção de Matéria Orgânica

Em estudo de Jiang e Wang (2003) *apud* Wong (2016), o ferrato **reduziu significativamente o potencial de formação de trihalometano (THMFP)**. Uma dose de 1 mg/L como Fe de ferrato pode reduzir o THMFP em cerca de 80%. O ferrato degradou as frações hidrofóbica e transilílica de MON, mas teve dificuldade em decompor a fração hidrofílica.

Segundo estudo de Song et al. (2015) *apud* Wong (2016), foi capaz de reagir com substâncias fúlvicas e húmicas e proteínas aromáticas, **mas não foi capaz de decompor subprodutos microbianos solúveis e raramente proteínas aromáticas oxidadas**.

Preparação do Ferrato

O reator patenteado, Ferrator[®], é um pequeno reator de síntese que a empresa Ferrate Treatment Technologies (FTT) 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).



Equação de síntese do ferrato. **Fonte:** TOMMASI AMBIENTAL

Formas de controle de formação e remoção de SPDs

F. Oxidação pelo “FERRATO” (continuação)

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 alguns produtos farmacêuticos* e, semelhante a outros compostos, a constante dessas reações diminui com o aumento do pH.

Ação do Ferrato – Remoção de coliformes

Jiang *et al.* (2006) *apud* Wong (2016), verificaram que o ferrato em dose baixa foi superior ao hipoclorito de sódio na inativação de *E. coli* em termos de menor tempo de contato necessário e dosagem (Wong, 2016).

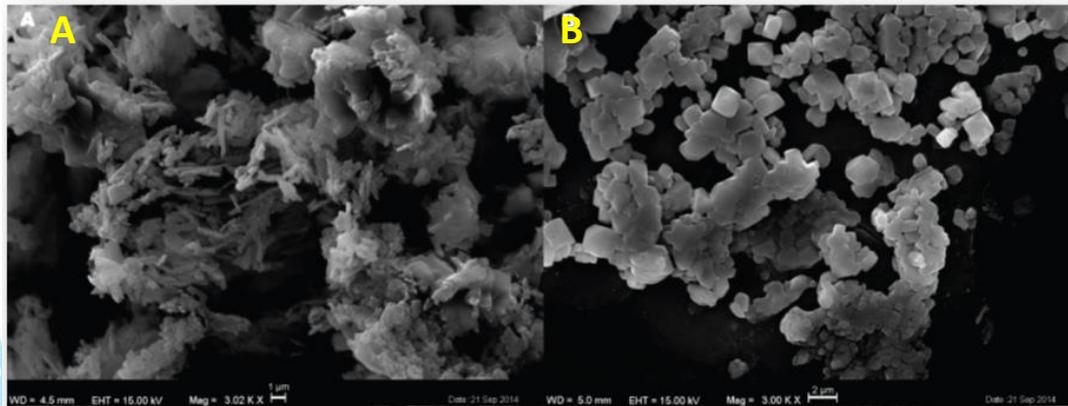
Na **redução de coliformes**, um estudo de Kwon *et al.* (2013) *apud* Wong (2016) descobriu que o Fe (VI) era mais rápido na desinfecção de coliformes do que o cloro da mesma concentração.

Formas de controle de formação e remoção de SPDs

F. Oxidação pelo “FERRATO” (continuação)

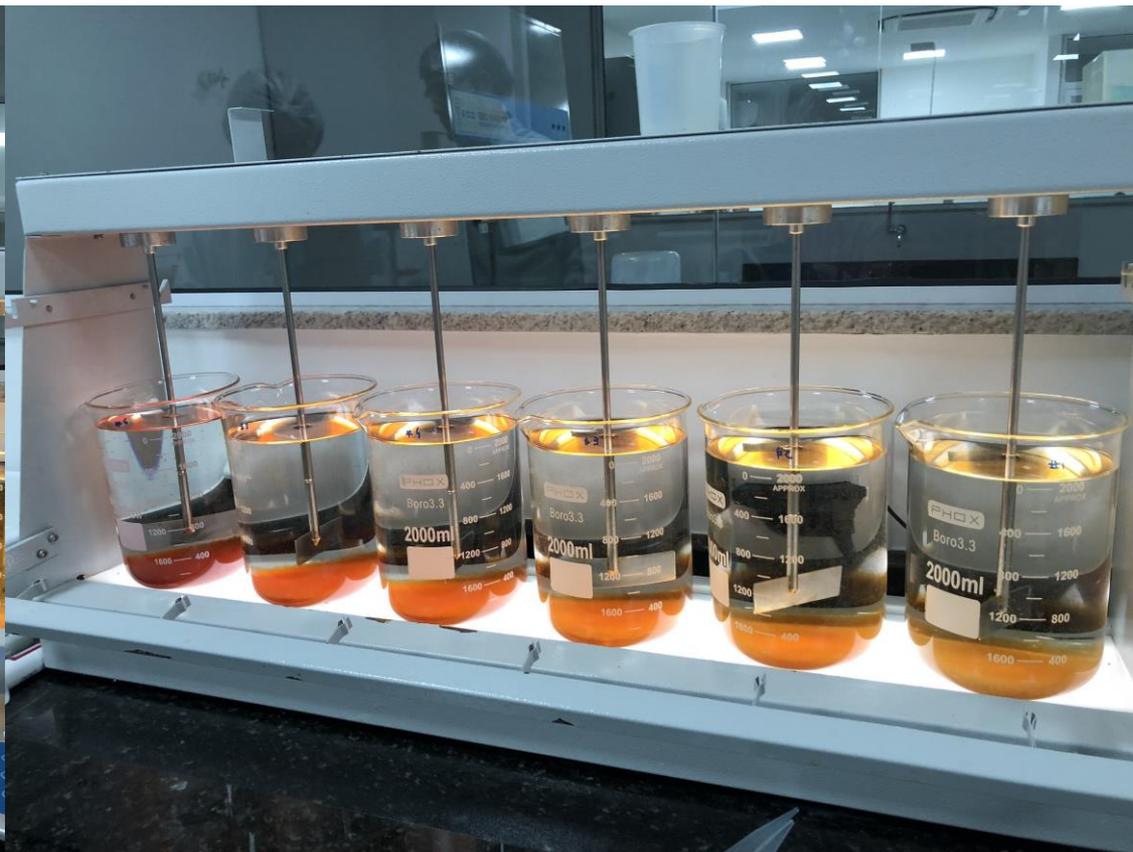
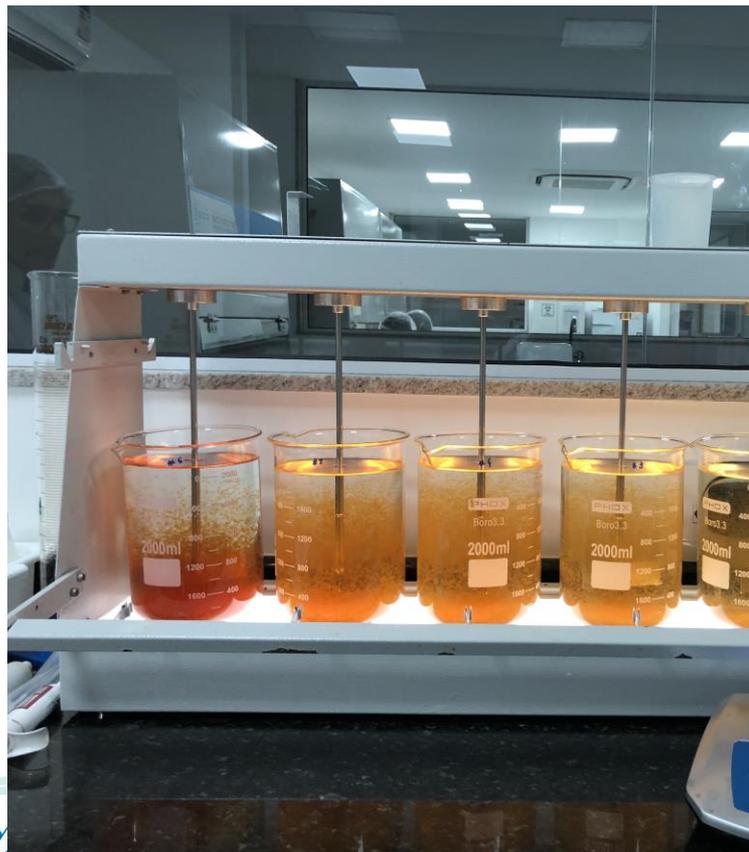
Remoção de metais pelo ferrato

- ✓ O cloreto férrico e o ferrato reagem diferentemente com o MON e **produzem diferentes partículas resultantes**. Em água bruta, a **adição de ferrato criou mais nanopartículas**. Essas nanopartículas têm uma carga superficial negativa, aumentando estabilidade da suspensão coloidal → pode indicar a necessidade de coagulação adicional (Goodwill, 2015).
- ✓ Por outro lado, as nanopartículas também têm uma área superficial muito maior → pode resultar em **maiores capacidades de adsorção na remoção de arsênico ou manganês** reduzido (Knocke et al., 1988 *apud* Wong, 2016).



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

Jar test com Ferrato



Conclusões

- A remoção de precursores à formação de THM e AHA na água potável, ainda é um desafio ao saneamento.
- 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.
- Alternativas mais modernas como **nanofiltração**, **osmose reversa** entre outras: tecnicamente eficientes para objetivos específicos, muitas vezes são inviáveis economicamente, dada a escala necessária ao abastecimento público.
- O **ozônio** (oxidante poderoso, complexo e de custo elevado -> subproduto: Brometo).
- O **dióxido de cloro** (Oxidante forte, não gera THM, custos elevados -> subproduto: Clorito).

Conclusões

- Alguns estudos inferem sobre os benefícios do uso do **permanganato** como pré-oxidante: dosagem exige rigoroso controle e que a eficiência depende de características da água bruta, sendo sua aplicação mais conhecida para remoção de ferro e manganês da água.
- Muitas alternativas continuam em desenvolvimento e aperfeiçoamento, como é o caso da **fotocatálise** -> desafio é a fixação do catalisador.
- **Uso de processos combinados** é uma tendência.
- Sobre o **Ferrato**:

Conclusões

O uso do oxidante **FERRATO** em escala é relativamente recente (fabricação *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 um oxidante viável e promissor** (aplicação mais simples e de menor risco do que outros oxidantes fortes alternativos ao cloro).
- 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.

Recomendações

- Dar continuidade aos testes de aplicação do Ferrato (ensaios laboratoriais, piloto e se possível, em escala real), em sistemas críticos. Os ensaios devem **contemplar diferentes formas (combinado ou isoladamente) e diferentes pontos de aplicação (pré e inter oxidação, por exemplo)**.
- Avaliar a facilidade de sua produção *in situ*, de sua aplicação, controle de dosagem, possibilidade de implantação/adaptação em estações de tratamento de água existentes.
- Avaliação dos **custos operacionais e de implantação** envolvidos (estudo de viabilidade) comparativamente a outras tecnologias aplicadas para os mesmos objetivos.

OBRIGADA!

ELOISA CHERBAKIAN

ehcherbakian@sabesp.com.br

(11) 3388-8080

SABESP

Superintendência de Pesquisa, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - TX

Departamento de Prospecção Tecnológica e Propriedade Intelectual - TXP



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. BORGES, João Tito. *A influência do íon brometo no potencial de formação de trihalometanos. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.* Cancún, 2002.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
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).

Referências Bibliográficas

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 apresentada 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.*

Referências Bibliográficas

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.
21. ZAINUDIN, F. M.; HASAN, H. A.; ABDULLAH, S. R. *An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater.* Elsevier BV. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, [s.l.], v.57, p.1-14, jan. 2018.

