

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO TECNOLÓGICO - CTC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - ENS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

RAMON LUCAS DALSSASSO

**PRÉ-OZONIZAÇÃO DE ÁGUAS CONTENDO AGROTÓXICO,
SEGUIDA DE FILTRAÇÃO DIRETA**

**Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Santa Catarina, para obtenção
do título Mestre em Engenharia Ambiental.**

Orientador: Prof. Dr. Maurício Luiz Sens

Florianópolis, 24 de Maio de 1999

**“PRÉ-OZONIZAÇÃO DE ÁGUAS CONTENDO AGROTÓXICO,
SEGUIDA DE FILTRAÇÃO DIRETA”**

RAMON LUCAS DALSASSO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

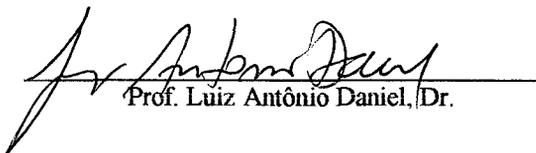
MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental.

Aprovado por:



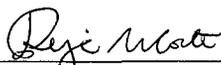
Prof. Mauricio Luiz Sens, Dr.
(Orientador)



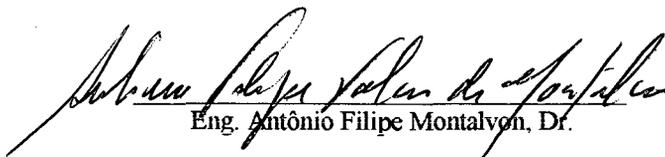
Prof. Luiz Antônio Daniel, Dr.



Prof.^a. Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dr.^a.



Prof.^a. Dr.^a. Rejane Helena Ribeiro da Costa
(Coordenadora)



Eng. Antônio Filipe Montalvão, Dr.

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
MAIO/1999

*“ É melhor tentar e falhar, que
preocupar-se em ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda em vão, que
sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar, que
em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver....”*

(Martin Luther King)

*Dedico esta dissertação à
meus pais Maria de Lourdes e
Lourival, que me deram a vida e
sempre apoiaram meus estudos.*

*A minha Esposa Susana
pelo carinho, compreensão, e
atenção dedicado em todos os
momentos. A minha Filha Maria
Luiza, pelas alegrias e sonhos que
me desperta.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida e pelas pessoas que conheço.

A toda minha família, primeira escola da vida e base da construção do caráter.

Ao Professor Maurício Luiz Sens, orientador e amigo, que sempre soube compreender e apoiar, e que nunca poupou esforços para que este trabalho fosse concluído.

Ao LIMA – Laboratório Integrado do Meio Ambiente, pelos equipamentos e oportunidade de realização deste trabalho. Aos funcionários Américo e Márcio pelo apoio e análises realizadas, e principalmente ao Nico pelo empenho e participação, sobretudo nas análises envolvendo cromatografia.

Aos bolsistas Fábio e Alexandre pelo apoio e compreensão nos momentos de irritação durante a realização dos ensaios.

A CASAN – Companhia Catarinense de Águas e Saneamento, principalmente a Diretoria de Operação, através da qual tive a oportunidade de utilizar a estrutura da ETA - Estação de Tratamento de Água do Morro dos Quadros, para a realização deste trabalho. A todos os funcionários daquela ETA, pelo apoio concedido, em especial ao Bioquímico José Roberto, à Bioquímica Sueli, e à laboratorista Sônia, pelas análises realizadas.

A Coordenadoria de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, pelo apoio e compreensão, especialmente à Professora Dra. Rejane Helena Ribeiro da Costa.

Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, pela oportunidade de ter uma bolsa de estudos, e ter participado do projeto PADCT, sem a qual este trabalho não seria hoje uma realidade.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 COAGULAÇÃO – FLOCULAÇÃO	6
3.1.1 Considerações gerais	6
3.1.1.1 Alcalinidade, Acidez e pH	6
3.1.1.2 Dureza	7
3.1.1.3 Sólidos totais e condutividade	8
3.1.1.4 Temperatura	8
3.1.1.5 Características Microbiológicas	9
3.1.1.6 Metais	9
3.1.1.7 Turbidez e Número de partículas	10
3.1.1.8 Cor	12
3.1.2 Origem das cargas das partículas	13
3.1.2.1 Substâncias Húmicas	13
3.1.2.2 Partículas coloidais	13
3.1.3 Estabilidade dos colóides – Configuração da Dupla Camada Elétrica	14
3.1.4 Coagulação – Floculação	15
3.1.4.1 Coagulação	15
3.1.4.2 Mecanismos de Coagulação	16
3.1.4.3 Floculação	18
3.1.5 Diagrama de Coagulação	19
3.1.5.1 Considerações Iniciais	19
3.1.5.2 Diagrama de Solubilidade do Sulfato de Alumínio	19
3.2 FILTRAÇÃO	22
3.2.1 Aspectos gerais	22
3.2.2 Filtração Direta Ascendente	23
3.2.2.1 Considerações gerais	23
3.2.2.2 Critérios recentes de projeto e operação	24
3.3 AGROTÓXICOS	27
3.3.1 Considerações Gerais	27
3.3.2 Classificação e principais características	27
3.3.3 Legislação sobre agrotóxicos	30
3.3.4 Aspectos da utilização de agrotóxicos na bacia do rio Cubatão Sul	30
3.3.5 Evolução dos Agrotóxicos no Meio Ambiente	32
3.3.5.1 Adsorção dos agrotóxicos pelos solos	33
3.3.5.2 Migração dos Agrotóxicos	33
3.3.5.3 Degradação dos agrotóxicos	36
3.3.6 Análise dos Agrotóxicos nas águas por Cromatografia Líquida	37
3.4 OZÔNIO	38
3.4.1 Considerações Gerais	38
3.4.2 Propriedades Químicas do Ozônio	43
3.4.2.1 Reações diretas do ozônio com compostos dissolvidos	47
3.4.2.2 Oxidação pelo radical OH°	50
3.4.2.3 Reações do ozônio com alguns substratos	52
3.4.3 Produção de Ozônio	57
3.4.3.1 Equipamentos de preparação do gás alimentador	60
3.4.3.2 Geradores de Ozônio	60
3.4.3.3 Dispositivos elétricos	61
3.4.3.4 Sistema de refrigeração	62

3.4.3.5	Instrumentação	62
3.4.3.6	Destruição do excesso de ozônio	63
3.4.4	Transferência de Ozônio	63
3.4.4.1	Câmara de Contato	68
3.4.5	Determinação da concentração de ozônio	70
3.4.5.1	Métodos para determinação da concentração de ozônio na fase gasosa	71
3.4.5.2	Métodos para determinação da concentração de ozônio dissolvido na água	72
3.4.6	Pré-Ozonização	73
3.4.6.1	Efeitos sobre a coagulação-floculação	74
3.4.6.2	Efeitos sobre matéria orgânica	81
3.4.6.3	Desinfecção Primária	83
3.4.6.4	Remoção de turbidez	84
3.4.6.5	Remoção da Cor	84
3.4.6.6	Trihalometanos	85
3.4.6.7	Sabor e Odor	87
3.4.6.8	Subprodutos	87
3.4.7	Pós-Ozonização	89
3.4.8	Aspectos de Saúde Pública	90
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	91
4.1	SISTEMA PILOTO	91
4.1.1	Considerações gerais	91
4.1.2	Filtros	91
4.1.3	Reservatório de água bruta	92
4.1.4	Reservatório de água pré-ozonizada	92
4.1.5	Unidade de geração de ozônio	95
4.1.6	Unidade de transferência de ozônio para a água	96
4.1.7	Funcionamento do piloto	97
4.2	ÁGUA BRUTA	98
4.2.1	Considerações gerais	98
4.2.2	Características físico-químicas	98
4.3	PLANO DE TRABALHO	103
4.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	105
4.4.1	Considerações gerais	105
4.4.2	Parâmetros, Métodos e Reagentes	105
4.5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	106
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	111
5.1	EFEITOS DO OZÔNIO NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DAS ÁGUAS	111
5.1.1	Ensaio em Jar Test	113
5.1.2	Ensaio em filtro piloto	116
5.2	EFEITOS DO OZÔNIO SOBRE O AGROTÓXICO ESTUDADO	119
5.3	EFEITOS DO CLORO SOBRE O AGROTÓXICO ESTUDADO	125
6.	CONCLUSÕES	128
7.	RECOMENDAÇÕES	129
8.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	130
9.	ANEXOS	135

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Localização da bacia do rio Cubatão Sul	2
Figura 2 - Diagrama unifilar da bacia do rio Cubatão Sul	2
Figura 3 – Classificação das partículas presentes em águas naturais segundo seus tamanhos	10
Figura 4 – Efeito da filtração de uma suspensão em leito de areia	11
Figura 5 – Teoria da Dupla Camada	15
Figura 6 - Esquema do mecanismo de desestabilização por adsorção	17
Figura 7 - Esquema do mecanismo de desestabilização por varredura	18
Figura 8 – Diagrama de solubilidade do alumínio em função do pH	21
Figura 9 – Diagrama de coagulação utilizando sulfato de alumínio	22
Figura 10 – Estrutura molecular do carbofuran	29
Figura 11 – Pontos de aplicação de oxidantes químicos em tratamento de água	41
Figura 12 – Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio devido a ressonância magnética	43
Figura 13 – Mecanismo de cadeia cíclica da decomposição do ozônio	44
Figura 14 - Concepções básicas do Sistema de Tratamento de Água estudado	46
Figura 15 - Formas de reação do ozônio com solutos em meio aquoso	46
Figura 16 – Resultado de estudos em piloto da ozonização do Parathion: 3 mg/l O ₃ e 80 µg/l Parathion	53
Figura 17 – Estrutura molecular de alguns carbamatos	55
Figura 18 – Esquema de uma célula geradora de ozônio pelo efeito corona.	59
Figura 19 – Gerador de Ozônio.	61
Figura 20 – Efeito típico da refrigeração na eficiência da geração de ozônio	62
Figura 21 – Solubilidade do ozônio na água	64
Figura 22 – Esquema de transferência do ozônio para a água – Duplo Filme	65
Figura 23 – Velocidade ascensional das bolhas em função de suas dimensões	67
Figura 24 – Misturador Estático – Forma e disposição dos módulos (Modelo SÚLZER – SMV)	69
Figura 25 – Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Aumento da associação do alumínio com a matéria orgânica	75
Figura 26 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Mudanças na complexação do cálcio	75
Figura 27 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Redução da cobertura orgânica sobre a superfície de partículas de argila	76
Figura 28 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – União oxidativa de compostos orgânicos	77
Figura 29 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Separação de metais complexados com compostos orgânicos	77
Figura 30 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Reações com algas	78
Figura 31 - - Efeito da dureza e dosagem de ozônio sobre a estabilidade de partículas na água ozonizada	79
Figura 32 – Efeitos da ozonização na remoção do COT para diferentes dosagens de sais de alumínio	82
Figura 33 – Fotografia do Sistema Piloto (vista parcial)	92
Figura 34 - Arranjo geral do Sistema Piloto	93
Figura 35 – Fotografia mostrando a parte inferior (camada suporte) dos filtros	94
Figura 36 – Fotografia do Reservatório de Água Bruta com bombas de recirculação	94
Figura 37 – Vista frontal do gerador de ozônio com dispositivos de controle	95
Figura 38 - Fotografia da unidade de geração de ozônio com alguns acessórios	96
Figura 39 – Esquema de funcionamento da unidade de transferência de ozônio	97
Figura 40 – Valores máximos mensais de cor aparente e turbidez para o rio Cubatão Sul	99
Figura 41 – Valores máximos mensais de cor aparente e turbidez para o rio Vargem do Braço (Pilões).	99
Figura 42 – Características químicas do rio Cubatão Sul, correspondente aos dias em que foram analisadas a cor aparente e turbidez indicadas na Figura 40.	100

<i>Figura 43 - Características químicas do rio Vargem do Braço (Pilões), correspondente aos dias em que foram analisadas a cor aparente e turbidez indicadas na Figura 41.</i>	100
<i>Figura 44 – Plano de Trabalho</i>	104
<i>Figura 45 – Fotografia do aparelho de JAR TEST</i>	108
<i>Figura 46 - Efeito da ozonização sobre a absorbância UV 254nm e a cor aparente para as características médias das águas citadas na Tabela 4.</i>	112
<i>Figura 47 – Remoção da cor aparente em função das relações Ozônio / COT e Coagulante /COT.</i>	113
<i>Figura 48 - Remoção da turbidez em função das relações Ozônio / COT e Coagulante /COT.</i>	114
<i>Figura 49 – Características da água após filtração – Resultados de Jar Test (teste 3)</i>	115
<i>Figura 50 – Características da água após filtração direta ascendente (teste 3)</i>	116
<i>Figura 51 – Influência da ozonização na evolução da qualidade da água produzida na Filtração Direta Ascendente.</i>	118
<i>Figura 52 – Redução da concentração do carbofuran pela ozonização</i>	120
<i>Figura 53 – Redução da concentração do carbofuran pela ozonização com e sem adição de peróxido de hidrogênio (média de todos os testes indicados na tabela 6).</i>	121
<i>Figura 54 - Redução da concentração do carbofuran pela ozonização com e sem adição de peróxido de hidrogênio (água do teste 4 com base nos dados do Anexo 02).</i>	121
<i>Figura 55 – Remoção do carbofuran em função das dosagens médias de ozônio transferidas para a água, e dos valores de COT da água bruta</i>	124
<i>Figura 56 – Efeito do cloro sobre o carbofuran (pré-cloração – teste 1)</i>	126
<i>Figura 57 - Efeito da pré-cloração sobre o carbofuran (teste 2 – Tabela 9)</i>	127
<i>Figura 58 - Efeito da pós-cloração sobre o carbofuran (teste 2 - Tabela 9)</i>	127

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Características de Sedimentabilidade de Partículas Suspensas e em Estado Coloidal</i>	11
<i>Tabela 2 – Concentrações de agrotóxicos encontrados nas águas do rio Cubatão Sul e Vargem do Braço (Pilões)</i>	101
<i>Tabela 3 - Concentrações de agrotóxicos encontrados nas águas do rio Cubatão Sul</i>	102
<i>Tabela 4 – Características físico-químicas das águas testadas, antes e após a ozonização</i>	111
<i>Tabela 5 – Influência da ozonização na evolução da qualidade da água filtrada</i>	117
<i>Tabela 6 – Valores médios de Concentração e Remoção do agrotóxico em função da natureza da água</i>	119
<i>Tabela 7 – Valores de K_{ma} calculados pela equação (59)</i>	123
<i>Tabela 8 – Características do ensaio de pré-cloração (Teste 1)</i>	125
<i>Tabela 9 - Características dos ensaios de pré-cloração e pós-cloração (Teste 2)</i>	126

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Equações de equilíbrio de algumas espécies hidrolisadas do alumínio	19
Quadro 2 – Parâmetros de projeto para filtros ascendentes – (Exemplo)	26
Quadro 3 – Classificação Toxicológica	28
Quadro 4 – Persistência de alguns inseticidas organoclorados no solo	28
Quadro 5 – Agrotóxicos utilizados nas culturas de tomate, batata e pimentão.	31
Quadro 6 – Carbamatos utilizados em algumas culturas da BHCS	32
Quadro 7 – Persistência no solo de alguns agrotóxicos	35
Quadro 8 – Potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais	35
Quadro 9 – Propriedades de alguns agrotóxicos e a probabilidade de transferência por escoamento superficial e infiltração	36
Quadro 10 – Potencial de contaminação das águas subterrâneas	36
Quadro 11 – Alguns Sistemas de Tratamento de Água que utilizam ozônio	40
Quadro 12 – Potencial de Formação de THM após cloração do efluente produzido em diversos tipos de instalações pilotos	42
Quadro 13 – Efeitos dos oxidantes em alguns elementos constituintes de águas superficiais	43
Quadro 14 – Quantidade de bromato formado pela ozonização	49
Quadro 15 – Composição dos elementos de referência de substâncias húmicas aquáticas	55
Quadro 16 – Consumo de Ozônio molecular em função da absorvância UV pelo ácido fúlvico aquático	56
Quadro 17 – Redução da absorvância (UV 270 nm) pela ozonização de ácidos fúlvicos	56
Quadro 18 – Algumas características de dispositivos de transferência gás / líquido	70
Quadro 19 – Remoção de matéria orgânica de uma água de represa com pré-ozonização e filtração direta	81
Quadro 20 – Valores de C.t (mg.min/ℓ) para 99% de inativação de microrganismos com desinfetantes a 5°C.	90
Quadro 21 – Características do material filtrante	91

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	- Coeficiente de viscosidade dinâmica da água (kg.s/m^2)
[M]	- Concentração de um soluto [M] (mg/ℓ)
[M] ₀	- Concentração inicial de um soluto [M] (mg/ℓ)
A	- Área superficial de um reator (m^2)
BHCS	- Bacia Hidrográfica do rio Cubatão Sul
C	- Concentração de ozônio na fase líquida (g/m^3)
CA	- Carvão Ativado
CASAN	- Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CD	- Coeficiente de Desuniformidade de um material granular
CE	- Condutividade Específica ($\mu\text{mho}/\text{cm}$ ou $\mu\text{S}/\text{cm}$)
Cg	- Concentração do gás ozônio (g/m^3)
COD	- Carbono Orgânico Dissolvido (mg/ℓ)
COT	- Carbono Orgânico Total (mg/ℓ)
Cs	- Concentração de ozônio no filme líquido (g/m^3)
db	- Diâmetro da bolha de gás (m)
DDT	- Diclorodifenil-Tricloroetano (inseticida)
DFI	- Descarga de Fundo Intermediária
Di	- Diâmetro interno (mm)
DL ₅₀	- Dose Letal para 50% dos indivíduos (mg / kg)
DO ₃	- Constante de difusão do ozônio na água (m^2/s)
ETA	- Estação de Tratamento de Água
FEESC	- Fundação do Ensino da Engenharia em Santa Catarina
G	- Gradiente de velocidade (s^{-1})
GT	- Número de Camp
H	- Constante de Henry ($\text{atm}/\text{fração molar}$)
h	- Altura de coluna líquida num reator (m)
HAA	- Ácido haloacético
I	- Força iônica (mol/ℓ)
IBAMA	- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
kg	- Unidade de massa (quilograma)
Ki	- Taxa de reação do substrato Mi com o ozônio ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
K _L	- Coeficiente de transferência específica (m/s)
Km	- Constante de decaimento de um soluto ($\text{mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Kma	- Constante de decaimento aparente de um substrato ($\text{mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Ko	- Taxa de decomposição do ozônio ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
k _{O3}	- Constante cinética entre o ozônio molecular e um soluto ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Koc	- Coeficiente de adsorção de um agrotóxico no solo
k _{OH}	- Constante cinética entre o radical OH ^o e um soluto ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Kow	- Coeficiente de partição octanol-água
Ksp	- Coeficiente de solubilidade (mg/ℓ)
Kw	- Constante de dissociação da água
Le	- Dimensão longitudinal de um módulo do misturador estático (mm)
m	- Unidade de medida (metro)

ND	- Não Determinado
NPT	- Condições Normais de Temperatura e Pressão
NTU	- Unidade Nefelométrica de Turbidez
O ₃	- Fórmula molecular do gás ozônio
P	- Pressão (atm)
Pa	- Pascal (unidade de pressão)
pH	- Potencial Hidrogeniônico
ph	- Peróxido de hidrogênio
pKa	- Constante de ionização
pv	- Pressão de vapor (atm)
Qa	- Vazão de água (ℓ/h)
Qg	- Vazão de gás (ℓ/h)
RCF	- Região Conurbada de Florianópolis
S	- Área específica de troca (m ² /m ³)
SDM	- Secretaria de Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente
So	- Solubilidade do ozônio na água (mol O ₃ /mol água)
STD	- Sólidos Totais Dissolvidos (mg/ℓ)
t	- Tempo de processo em um reator (s)
T	- Temperatura absoluta (K = Kelvin)
T _{1/2}	- Tempo para decaimento de 50% da atividade fim de um agrotóxico
Td	- Dose de tratamento (g/m ³)
THM	- Trihalometanos
THMFP	- Potencial de formação de trihalometanos
uc	- Unidade de cor (mg/ℓ Pt. Co)
UFSC	- Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA	- Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América
Usg	- Velocidade superficial do gás (m/s)
UT	- Unidade de turbidez
UV	- Ultravioleta
X	- Fração molar de ozônio na fase líquida (mol O ₃ /mol água)
Y	- Fração molar de ozônio na fase gasosa (mol O ₃ /mol gás)

RESUMO

A cidade de Florianópolis e alguns municípios vizinhos, que formam a chamada Região Conurbada de Florianópolis – RCF, são abastecidos com água potável pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento – CASAN, cuja captação e sistema de tratamento estão localizados na Bacia Hidrográfica do rio Cubatão Sul – BHCS.

A bacia citada é um importante centro de produção de hortifrutigranjeiros para a região, porém esta atividade baseada numa intensa utilização de agrotóxicos, aliada a outras práticas inadequadas de manejo do solo, tem comprometido a qualidade de mananciais como o rio Cubatão Sul, principal fonte para o abastecimento das cidades anteriormente referidas.

Este trabalho foi desenvolvido através de um sistema piloto, semelhante ao sistema de tratamento de água adotado pela CASAN, buscando avaliar o efeito do ozônio sobre o carbofuran, um dos princípios ativos utilizado na região, e também sobre o processo de clarificação das águas.

Os resultados mostram que o ozônio, produto alternativo utilizado como pré-oxidante, efetivamente degrada o agrotóxico estudado e ao mesmo tempo melhora as condições de clarificação das águas através da filtração direta, usando o sulfato de alumínio como coagulante. O efeito do cloro sobre o mesmo agrotóxico foi avaliado, e os resultados mostram uma fraca reatividade do carbofuran com este oxidante. Também foi constatado que a filtração direta em filtros de areia, simplesmente, remove quantidades inexpressivas do agrotóxico estudado.

ABSTRACT

The city of Florianópolis and some towns around, know as Florianópolis Adjoined Region – RCF , are supplied with drinking water by Catarinense Company of Water and Sanitation – CASAN, that has impounding and treatment system locateds in Basin of Cubatão Sul river – BHCS .

The mentionated basin is a important center of farm produce generation to that region, but this activity based on intense application of pesticides, associated with others impropers practices of soil management, are compromising the fountainhead's quality as the Cubatão Sul river, main source for supplying of towns before mentionateds.

This work was developed through a pilot system, similar at the water treatment system adopted by CASAN, to apprize the effect of ozone over the carbofuran, one of the actives principles used in that region, as well over the water clarification process.

The results show that the ozone, alternative product used as pre-oxidant, effectively degrade the studied pesticide, and simultaneously improve the clarification condicions of the waters through of the direct filtration , using aluminum sulphate as coagulant.

The effect of the chlorine over the same pesticide was apprized, and the results show a low reactivity between carbofuran and this oxidant. It was also observed that the direct filtration in sand filters, simply, remove only slightly the pesticide studied.

1. INTRODUÇÃO

As atividades econômicas e sociais de uma região, constituem fatores geradores de transformações no meio ambiente. A agricultura ocupa papel de destaque pelos seus efeitos diretos, como a exploração de recursos naturais e a geração de poluição, e indiretos, como alteração na distribuição populacional e diversificação das atividades industriais. O desenvolvimento progressivo dos centros urbanos, os hábitos e necessidades da população, determinam o comportamento das atividades no campo, que muitas vezes sem um planejamento adequado do controle ambiental, compromete a qualidade do solo e das águas. O aumento progressivo da poluição dos cursos d'água, a maioria responsável pelo abastecimento de muitas comunidades, tem sido causa de pesquisas de implantação de novas tecnologias de tratamento, para que seja distribuído água atendendo aos padrões de potabilidade.

A bacia hidrográfica do rio Cubatão Sul (Figura 1), localiza-se na Região Conurbada de Florianópolis (RCF), e está distribuída entre os municípios de Águas Mornas, São José, Palhoça e Santo Amaro da Imperatriz. Possui cerca de 35 mil habitantes, uma área de drenagem de 738 km², dos quais 342 km² pertencem ao Parque Estadual da Serra do Tabuleiro, e é um importante centro de produção de alimentos para a região citada, notadamente de hortifrutigranjeiros, sendo referida muitas vezes como Cinturão Verde. O principal manancial de superfície da bacia é o rio Cubatão Sul, que juntamente com o rio Vargem do Braço (conhecido como Pilões pelas depressões feitas nas rochas por ação do constante impacto das águas), abastecem a RCF, cerca de 500.000 habitantes, incluindo os municípios de Santo Amaro da Imperatriz, Biguaçu, São José, e Palhoça, enquanto recebem esgoto sanitário, efluentes industriais e agrotóxicos ao longo do seu percurso. A Figura 2 mostra os demais mananciais do sistema hidrográfico da região.

O abastecimento de água da RCF é feito pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento - CASAN. A Estação de Tratamento de Água - ETA, que atende os municípios citados anteriormente, entrou em operação em 1990, está localizada no município de Palhoça, mais precisamente no Morro dos Quadros, no bairro Alto Aririú, distante cerca de 30 km do centro de Florianópolis. O município de Florianópolis por sua particular distribuição geográfica, parte na ilha e parte no continente, é atendido também por vários outros pequenos sistemas de tratamento de água, situados fora da bacia em questão.

O rio Cubatão Sul, possui uma extensão total de 67 km (SDM, 1997), tem sua nascente no município de Águas Mornas, passando por Santo Amaro da Imperatriz e Palhoça até desaguar no Oceano Atlântico. A vazão mínima média diária para 7 dias de estiagem e 25 anos de recorrência (Q_{7, 25}), é estimada em 4000 l/s. Antes de serem bombeadas para a ETA, as águas do rio Cubatão Sul passam por um canal, onde é aplicado cloro para reduzir o número de bactérias decorrente dos lançamentos de esgotos. O rio Vargem do Braço nasce no município de Santo Amaro da Imperatriz, dentro da reserva da Serra do Tabuleiro, e é um afluente da margem direita do rio Cubatão Sul. A vazão mínima (Q_{7, 25}), é estimada em 796 l/s, e suas águas chegam por gravidade desde a captação até a ETA.

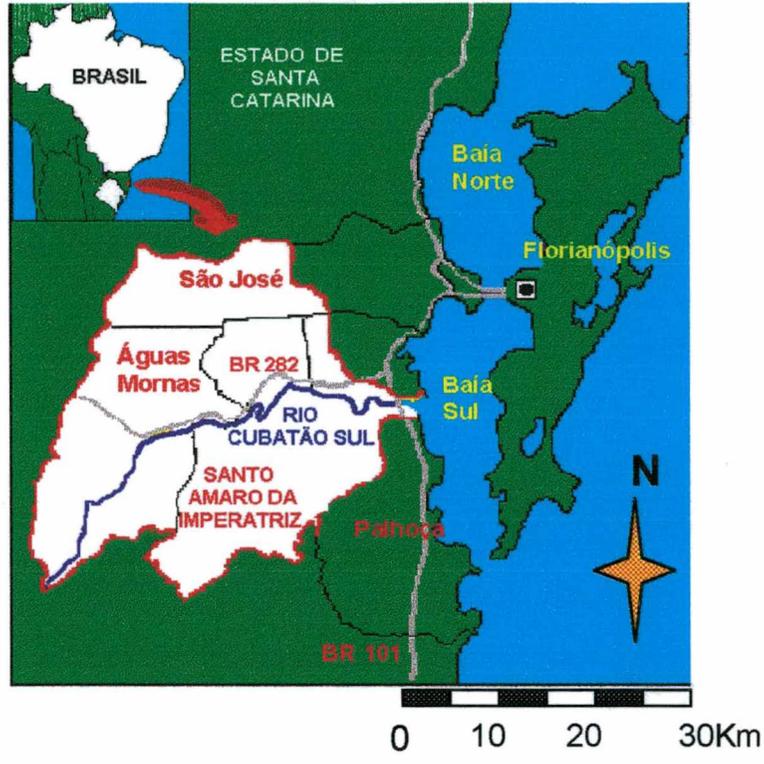


Figura 1- Localização da bacia do rio Cubatão Sul
(Extraído de Bortolotto, 1997)

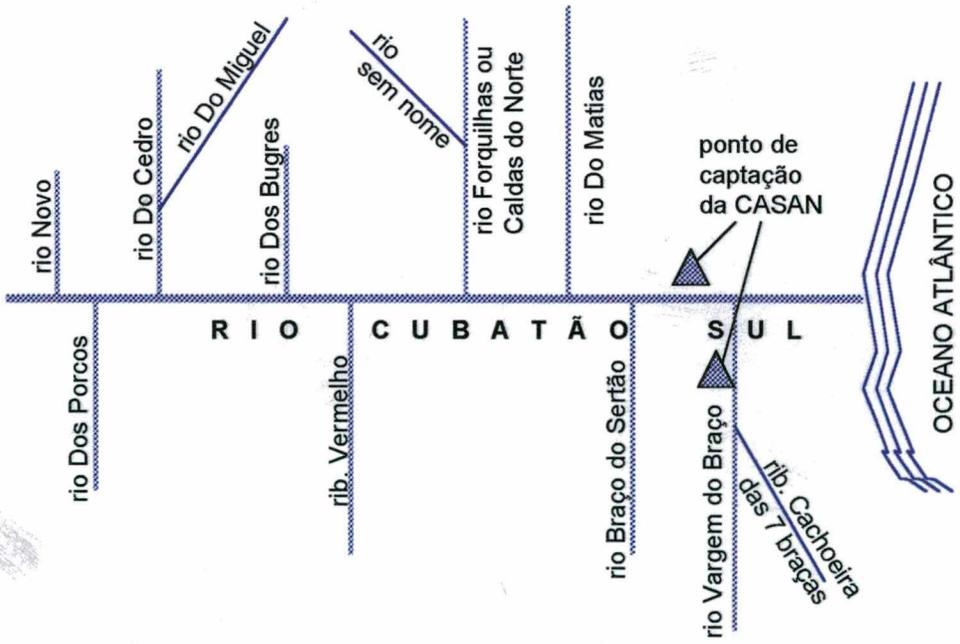


Figura 2 - Diagrama unifilar da bacia do rio Cubatão Sul

As atividades agrícola na bacia do rio Cubatão Sul caracterizam-se pela produção intensiva de hortaliças, tidas como culturas fortemente afetadas por pragas (insetos, ácaros e vermes) e doenças (fungos, bactérias e vírus). Entre as espécies mais vulneráveis encontram-se as solanáceas (culturas bastante aquosa e de seiva muito rica), que incluem o tomate, a batata e o pimentão. (Mortari, 1995). Além das culturas citadas, que representam um alto potencial de contaminação em função dos agrotóxicos aplicados, na bacia também é cultivado milho e hortaliças, que possuem médio potencial de contaminação. O tomate é considerado a planta cultivada no Brasil que recebe aplicações freqüentes e pesadas de diversos tipos de agrotóxicos. O tratamento, à base de pulverizações, é feito desde a germinação até a colheita do fruto. A batata é outra importante cultura da região que recebe aplicações preventivas de agrotóxicos com intervalos de no máximo 7 dias.

Segundo Mortari (1995) o uso de agrotóxicos na região é excessivo principalmente porque as dosagens de aplicação recomendadas pelo rótulo da embalagem, não são seguidas pelos agricultores. As pulverizações nas lavouras podem atingir até 40 tipos de tratamento químico, numa média de duas aplicações por semana. As pulverizações sobre as lavouras, geralmente ocorrem a cada 3 dias, no entanto, ocorrendo precipitação (chuva), a pulverização é feita logo no dia seguinte sem chuva. A combinação de dois ou mais agrotóxicos pode estar formando um terceiro produto químico, sobre o qual não se tem conhecimento de suas propriedades químicas atuais e futuras. Também contribuem para o uso excessivo de agrotóxicos na bacia: a) as aplicações freqüentes sem respeitar o período de carência entre uma aplicação e outra, b) uso de pulverizadores com bicos desajustados, c) aplicação de agrotóxicos em horários de alta evaporação ou em dias ventosos, d) aplicação de agrotóxicos não apropriados para as pragas ou doenças que se quer combater e volume não recomendado de calda aplicada por unidade de área pulverizada.

Na região em questão são utilizados agrotóxicos que alinham-se nos seguintes grupos de classificação química: Carbamatos, Organofosforados, e Piretróides. As culturas da região muitas vezes são feitas bem próximo das margens dos rios, comprometendo a integridade da mata ciliar. Numa série de amostras coletadas durante o ano de 1997, foi detectado a presença de Organofosforados, Triazinas e Carbamatos nas águas do rio Cubatão Sul, conseqüência do uso indiscriminado desses produtos na bacia, onde o consumo anual de produtos comerciais, atinge a cifra de 32 toneladas, resultando, para uma área cultivada de 2023 ha uma aplicação média de 16 kg/ha. Dentre os carbamatos encontrados, o *carbofuran* foi um dos compostos com maior número de ocorrências. Trata-se de um inseticida nematocida altamente tóxico (classe I), que age inibindo a ação da enzima Acetil-colinesterase.

A pré-cloração é uma prática utilizada em muitas estações de tratamento de água, como na ETA do Morro dos Quadros, tendo objetivos variáveis como a eliminação de odores, redução de cor, e inativação bacteriana. Este procedimento entretanto, possibilita a formação de trihalometanos (THM), compostos considerados perigosos à saúde por suas potencialidades carcinogênicas. Além dos aspectos citados, o cloro apresenta pouca ou nenhuma reatividade com muitos agrotóxicos, notadamente os do grupo Carbamatos (Mason et al. 1990).

A necessidade do controle de THM e eliminação de agrotóxicos, contribuiu para a realização de pesquisas sobre métodos substitutivos e apropriados para o controle da matéria orgânica presente nas águas de abastecimento. O Ozônio tem sido utilizado extensivamente como oxidante e desinfetante em tratamento de águas superficiais para a produção de água potável na Europa, e está cada vez mais sendo aplicado como pré-oxidante nos Estado Unidos, substituindo a pré-cloração. O ozônio pode oxidar muitos compostos orgânicos, inorgânicos e sintéticos, danosos ou potencialmente tóxicos quando presentes nas águas de abastecimento. A pré-ozonização é eficiente na remoção de Ferro (II) e Manganês (II), eliminação de agrotóxicos, redução de turbidez e cor, e pode auxiliar na coagulação-floculação diminuindo a dosagem de coagulantes químicos.

A estação de tratamento de água em foco, utiliza a técnica da Filtração Direta Ascendente e sulfato de alumínio como coagulante primário. Com capacidade projetada para tratar $3 \cdot m^3/s.$, a ETA vem enfrentando sérios problemas devido a deterioração da qualidade das águas. Com base neste contexto, a pesquisa tem buscado avaliar a influência da pré-ozonização sobre o carbofuran, e sobre a redução da cor e turbidez das águas pela filtração direta.

2. OBJETIVOS

O desenvolvimento deste trabalho tem como principal objetivo estudar a influência da dosagem de ozônio sobre o carbofuran, no processo de clarificação das águas pela filtração direta, usando sulfato de alumínio como coagulante. O trabalho também busca avaliar a ação do Cloro sobre o carbofuran.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A maioria das Estações de Tratamento de Água utiliza a coagulação-floculação como uma das etapas do processo de clarificação das águas. A separação dos flocos formados se dá através da decantação ou flotação, e/ou filtração. Esse estudo se detém ao sistema de filtração direta, no qual os seguintes processos são aplicados: coagulação-floculação, filtração e desinfecção. Eventualmente aplica-se uma prévia oxidação-desinfecção.

3.1 COAGULAÇÃO – FLOCULAÇÃO

3.1.1 Considerações gerais

Através da coagulação-floculação pequenas partículas em suspensão e sistemas coloidais, responsáveis respectivamente, pela turbidez e cor das águas, são transformados em agregados maiores, passíveis de sedimentação. A coagulação começa no mesmo instante em que são adicionados os coagulantes na água e dura frações de segundo. Basicamente consiste numa série de processos físicos e químicos, onde são formadas certas espécies químicas, a partir da hidrólise do coagulante aplicado, que irão interagir com outras espécies presentes na água. A coagulação depende das características da água bruta, tais como: alcalinidade, pH, temperatura, cor, turbidez, sólidos totais dissolvidos, força iônica, presença de metais, qualidade microbiológica, tamanho e distribuição das partículas em suspensão ou em estado coloidal, e da intensidade de agitação.

A floculação consiste na agregação das partículas já desestabilizadas, através do choque umas com as outras, formando coágulos. É portanto um fenômeno essencialmente físico e depende da temperatura da água, e condições de agitação promovida. (Vianna, M.R 1997).

3.1.1.1 Alcalinidade, Acidez e pH

A alcalinidade pode ser entendida como a capacidade da água de neutralizar ácidos, ou absorver íons hidrogênio, enquanto a acidez, pode ser definida como a capacidade da água em neutralizar bases. A alcalinidade é devida a bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos, sendo que os bicarbonatos representam a maior parte de alcalinidade para as águas naturais, uma vez que são formados em quantias consideráveis, através da ação do gás carbônico em materiais do solo:



Ácidos orgânicos que são resistentes à oxidação biológica, como por exemplo, o ácido húmico, formam sais que adicionam alcalinidade à água. Sob certas condições, as águas naturais podem conter quantias apreciáveis de alcalinidade por carbonatos e hidróxidos. (Sawyer e McCarty, 1978 – citados em Di Matteo, 1992). A alcalinidade e acidez de soluções aquosas baseiam-se,

normalmente, no sistema do ácido carbônico (H_2CO_3), que é um ácido diprótico fraco. Segundo Di Bernardo (1990), assumindo que a alcalinidade seja devida à presença de uma base forte em solução de ácido carbônico e, a acidez, como a quantidade de ácido forte em solução, na condição de equilíbrio (e), tem-se as reações:

$$[\text{Alc}]_e = [\text{CO}_3^{2-}]_e + [\text{HCO}_3^-]_e + [\text{OH}^-]_e - [\text{H}^+]_e \quad (02)$$

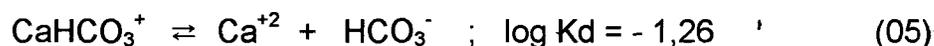
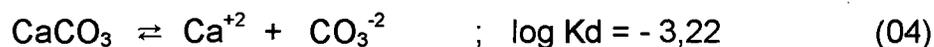
$$[\text{Acid}]_e = [\text{H}_2\text{CO}_3]_e + [\text{HCO}_3^-]_e + [\text{H}^+]_e - [\text{OH}^-]_e \quad (03)$$

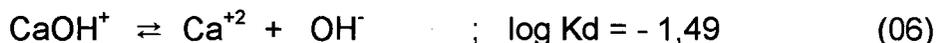
Coagulantes, como sulfato de alumínio e cloreto férrico, liberam prótons em solução aquosa, formando, em função do pH, diferentes espécies hidrolisadas. Se, após a coagulação, a água for floculada e decantada, antes da filtração, é necessário a formação do precipitado de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_{3p}$, ou de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_{3p}$, que ocorre em certas condições particulares de combinação “dosagem de coagulante x pH de coagulação resultante”. Se a água tiver alcalinidade baixa, pode ser necessário a adição de alcalinizante para neutralizar prótons liberados, de forma que, para uma determinada dosagem do coagulante, o pH resultante seja aquele que otimiza a coagulação. Por outro lado, se a alcalinidade for elevada, o pH da água bruta muda pouco após a adição do coagulante, dificultando a coagulação quando o sulfato de alumínio for utilizado, de modo que um ácido pode ser requerido para o ajuste do pH, ou então, utilizar-se do cloreto férrico, pois a formação do precipitado ocorre em valores de pH mais elevados. (Di Bernardo, 1990; Ferreira e Lage, 1997).

Para cada água existe uma ou mais faixas de valores de pH, para as quais ocorre uma eficiente coagulação-floculação, permitindo a remoção de turbidez ou cor. Essas faixas variam muito porque dependem das características das impurezas da água e também das propriedades do coagulante utilizado.

3.1.1.2 Dureza

A dureza presente na água é causada por cátions bivalentes, quase sempre de cálcio, magnésio, estrôncio, íons de ferro e de manganês, e é expressa geralmente na forma de carbonato de cálcio. (Sawyer e McCarty, 1978 – citados em Di Matteo, 1992). Os íons de cálcio podem formar complexos solúveis fracos com carbonatos, tais como CaCO_3 e CaHCO_3^+ ; com hidróxidos como CaOH^+ e de sólidos como CaCO_{3p} . As equações (04), (05), e (06), ilustram o processo, indicando as constantes de dissociação. (Snoeyink e Jenkins, 1980 - citados em Di Matteo, 1992).





Altos teores de cálcio na água influenciam a estabilidade das partículas, propiciando maiores taxas de agregação, auxiliando desta forma o processo de coagulação (Langlais, 1991). Experimentos com materiais húmicos e concentrações variáveis de cálcio, mostraram que aumentando a concentração de cálcio, é possível obter maiores taxas de agregação, além de flocos maiores e mais densos. O efeito sobre a estabilidade das partículas pode ser atribuído a vários fenômenos, tais como: adsorção-neutralização, compressão da dupla camada, e formação de pontes iônicas de cálcio e substâncias húmicas. (Dowbiggin e Singer, 1989 – citados em Di Matteo, 1992).

3.1.1.3 Sólidos totais e condutividade

O teor de sólidos totais dissolvidos (STD) representa a medida dos íons totais em solução. A condutividade elétrica ou condutância específica (CE) (expressa em mho/cm, $\mu\text{mho/cm}$, ou $\mu\text{S/cm}$), representa a maior ou menor facilidade da água em conduzir a corrente elétrica, e pode estar relacionada com o teor de STD. Esta relação é variável de uma água para outra, mas para efeitos estimativos pode-se adotar $\text{STD} = 2/3 \text{ CE}$ (Dos Santos, J.P 1977).

Valores elevados de STD, aumentam a solubilidade dos precipitados $\text{Al}(\text{OH})_{3p}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_{3p}$, influenciam na cinética da coagulação e afetam a formação e precipitação do carbonato de cálcio. A força iônica da solução está relacionada, também, com o teor de STD, devido a presença de sódio, magnésio, cloreto, sulfato, carbonato e bicarbonato. Águas com valores de força iônica muito diferentes, apresentam características de coagulação diferentes, mesmo que os demais parâmetros de qualidade sejam semelhantes. (Di Bernardo, 1990).

3.1.1.4 Temperatura

De acordo com Morris e Knocke, 1984 (citados em Di Matteo, 1992), a temperatura influencia na remoção de turbidez quando se utiliza coagulantes com íons metálicos. A eficiência na remoção da turbidez diminui em temperaturas baixas (0 a 4°C). Os autores obtiveram resultados que mostraram um grande impacto na coagulação com compostos de alumínio para esses valores de temperatura. Afirmam também, que a formação de flocos sofre sensível influência com a variação da temperatura, cujo aumento acelera o processo até certos limites.

3.1.1.5 Características Microbiológicas

Muitos problemas de saúde pública estão relacionados com a presença de microrganismos nas fontes de abastecimento. Microrganismos como vírus e bactérias constituem um perigo sanitário, pois através deles podem ser transmitidas a hepatite infecciosa, poliomielite e outras doenças. (Branco, S.M., 1978). A presença de algas pode causar sérios problemas nas estações de tratamento de água, pois algumas espécies causam gosto e odor na água, enquanto outras podem obstruir rapidamente as unidades de filtração.

A carga negativa e o tamanho dos organismos normalmente presentes na água afetam a coagulação. Bactérias e algas possuem dimensões variáveis desde 10^2 até 10^6 Å (Ângstrons), e possuem carga superficial negativa. Água filtrada com turbidez inferior a 1,0 UT (unidade de turbidez), apresenta maiores probabilidades de não conter boa parte dos microrganismos patogênicos, e permite uma desinfecção final mais efetiva. (Di Bernardo, 1990).

3.1.1.6 Metais

Em algumas regiões, metais como ferro e manganês ocorrem devido a interação da água com o solo, enquanto metais como níquel, zinco, cromo, mercúrio, cádmio, cobre, e outros, surgem nas fontes de abastecimento através da contaminação provocada pelos despejos líquidos industriais ou atividades agrícolas. O ferro pode estar presente no solo, principalmente na forma de óxido férrico insolúvel e sulfeto ferroso. Em algumas áreas pode aparecer como carbonato ferroso e pode ser dissolvido em águas com excesso de dióxido de carbono. O manganês aparece no solo, principalmente como dióxido de manganês, o qual é muito insolúvel. Em condições anaeróbias o manganês é reduzido do estado +4 para +2, tornando-se solúvel, como ocorre com o dióxido de ferro. (Sawyer e MaCarty, 1978 – citados em Di Matteo, 1992). Nas águas naturais o ferro é encontrado nas formas de estado de oxidação +2 ou +3, enquanto o manganês pode ser encontrado nas formas +2, +3, +4, +6 ou +7.

A presença destes metais nas águas de abastecimento pode trazer sérios problemas aos consumidores. Do ponto de vista sanitário e nas concentrações normalmente encontradas, não se conhecem efeitos adversos à saúde, mas podem atribuir um gosto levemente metálico à água, além de manchar roupas e louças, e possibilitar o crescimento de certas bactérias (ferrobactérias) no interior de tubulações, causando cor, turbidez e sabor à água. (Bennefield et al. 1982 – citados em Di Matteo, 1992). Segundo Di Bernardo, 1989 (citado em Di Matteo, 1992), certas substâncias orgânicas encontradas nas águas superficiais formam complexos solúveis com ferro ou manganês, podendo não ser oxidadas satisfatoriamente para formar compostos insolúveis, e deste modo, podem não serem removidas na sedimentação e/ou filtração. Oxidantes como o cloro e ozônio podem auxiliar na remoção de metais. O manganês tem sido removido com cloro em $\text{pH} \cong 8$, enquanto para o ozônio, há indícios de bons resultados com pH entre 6,5 a 7,5. (Di Bernardo, 1990).

3.1.1.7 Turbidez e Número de partículas

A turbidez na água bruta é devida principalmente à presença de materiais em suspensão, como partículas de argila, sob forma grosseira (facilmente removíveis), ou de suspensões coloidais (de remoção mais difícil que exige tratamento químico) provenientes da erosão do solo, ou, o que é menos comum, à presença de algas ou a crescimento bacterianos. Na maioria das águas brutas os organismos patogênicos costumam, quase sempre, estar associados a partículas responsáveis pela turbidez, que parecem utilizá-las como substrato e forma de proteção. Assim sendo, quando se promove a redução da turbidez da água bruta, são também removidos os patogênicos a ela associados. A baixa eficiência na remoção da turbidez num sistema de tratamento pode propiciar a passagem de organismos patogênicos pela etapa da desinfecção, sem que esses sejam eliminados. O termo argila em geral refere-se a terra fina (0,002mm de diâmetro ou menos), as vezes colorida, que sob o ponto de vista químico, é um silicato de alumínio que forma cristais. A figura 3 mostra as dimensões de partículas que podem ser encontradas nas águas naturais. (Vianna, M.R 1997).

Como a velocidade de sedimentação das partículas suspensas e em estado coloidal é relativamente pequena, conforme dados presentes na Tabela 1, muitas que não são removíveis nos decantadores, podem ser removidas na filtração, o que pode ser visto pela Figura 4, cujas curvas referem-se à água bruta e água filtrada sem adição de coagulante. (Di Bernardo, 1990).

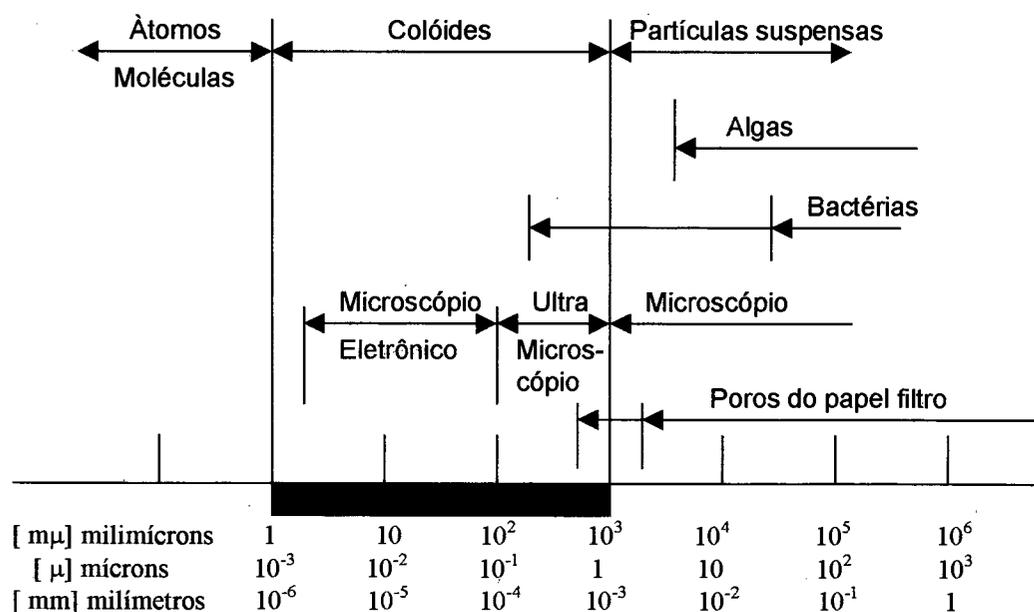


Figura 3 – Classificação das partículas presentes em águas naturais segundo seus tamanhos

Extraído de Vianna, M.R 1997.

Tabela 1 – Características de Sedimentabilidade de Partículas Suspensas e em Estado Coloidal

Tamanho da Partícula (μm)	Características	Área Superficial (m^2) (*)	Vel. de Sedimentação (mm/s) (**)
100	Areia fina	$9,15 \times 10^{-2}$	$7,9 \times 10^0$
10	Silte	$9,15 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$
1	Bactéria	$9,15 \times 10^0$	$1,5 \times 10^{-3}$
1×10^{-1}	Colóide	$9,15 \times 10$	$1,5 \times 10^{-5}$
1×10^{-2}	Colóide	$2,89 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-6}$

(*) obtida a partir de uma partícula esférica com $100 \mu\text{m}$ de diâmetro.

(**) calculada para $t = 20^\circ\text{C}$ e $P = 2650 \text{ kg/m}^3$.

Extraído de Di Bernardo 1990.

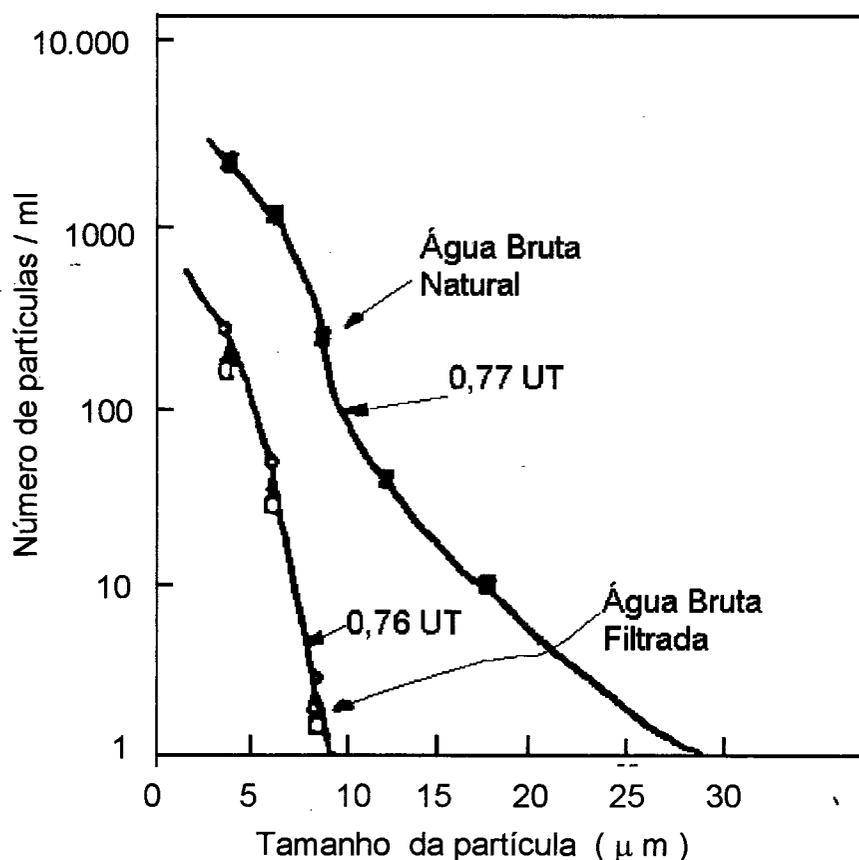


Figura 4 – Efeito da filtração de uma suspensão em leito de areia

Extraído de Di Bernardo 1990.

De acordo com a Figura 4, (Di Bernardo 1990), a turbidez é praticamente a mesma, apesar do número de partículas e da distribuição de tamanhos serem diferentes, indicando que além da turbidez, é necessário a determinação do número e distribuição de tamanhos das mesmas na água, pois a coagulação é muito afetada pela superfície específica. Segundo Vianna, M. R. (1997), desde que superfície

específica é a relação entre a superfície total e o volume da partícula, quanto menor a partícula maior a superfície específica, e quanto maior a superfície específica, maior a probabilidade do sucesso de reações que ocorram em suas superfícies.

3.1.1.8 Cor

Uma água se mostra colorida quando matéria dissolvida absorve a luz visível ou quando partículas em suspensão difundem a luz. Estas duas fontes de cor são a base para distinção entre cor verdadeira e aparente. A cor aparente é devida aos dois fenômenos citados, enquanto a verdadeira depende exclusivamente das espécies dissolvidas na água. Desde que o fenômeno da difusão só é perceptível quando o tamanho das partículas esta dentro do campo visível, comprimento de onda de (400- 800 nm), é possível eliminar o efeito da difusão da luz, por filtração em membrana de 0,45 μm ou por centrifugação. Perceba-se que a diferença entre cor verdadeira e aparente está relacionada com a turbidez da água. (Langlais et al. 1991) As substâncias húmicas são ácidos, predominantemente aromáticos, hidrofílicos, com cadeias de peso molecular entre 10^2 e 10^5 g. As principais frações, de acordo com suas solubilidades são citadas a seguir:

- a) ácidos húmicos : solúvel em meio alcalino (insolúvel em meio ácido);
- b) ácidos fúlvicos : solúvel em meios alcalinos e ácidos;
- c) ácidos himatomelânicos : solúvel em meio alcalino e em álcool (insolúvel em ácidos);
- d) humina : insolúvel nos meios ácidos e alcalinos.

As frações citadas são estruturalmente similares mas apresentam variações no peso molecular em função do grupo funcional associado. Para os valores de pH da maioria das águas naturais, o material húmico ocorre como macromoléculas carregadas negativamente. Estas cargas negativas resultam da presença de grupos funcionais como os grupos carboxyl e fenol. Com o aumento do pH a estabilidade aumenta devido a dissociação destes grupos funcionais e do conseqüente aumento de cargas negativas presentes na solução. (GERALD, A. Edwards and Amirtharajah, A 1985) .

A maioria das moléculas responsáveis pelas águas coloridas contém um ou vários anéis aromáticos e iniciam a absorção da luz em 250 nm. Muitos pesquisadores tem estabelecido correlação entre a cor medida em espectrofotômetro na faixa de 400 a 500 nm e a absorção UV em 254 nm.; estas medidas tem sido feitas mais freqüentemente na França e Estados Unidos para caracterizar a qualidade da água. Embora nem todos anéis aromáticos produzam cor, há quase certamente uma correlação entre cor e aromaticidade quando cor é largamente atribuída compostos húmicos. Este é geralmente o caso das águas naturais superficiais, como de rios e lagos.

É importante lembrar que os ácidos fúlvicos, sendo mais solúveis em água do que os ácidos húmicos, dão origem a mais cor na água. Além do exposto, a cor nas águas leves é quase sempre mais pronunciada devido ao fato de que águas leves possuem menores doses de cálcio, o qual é capaz de provocar a precipitação de substâncias húmicas. Dependendo da concentração destas substâncias húmicas, a água se mostrará amarelada e até mesmo preta. Sob certas condições, a cor da

água será afetada por outros compostos além das substâncias húmicas, é o caso de águas contendo ferro e/ou manganês. Em águas eutróficas, a cor é acentuada pela presença de clorofila e matéria xântica colorida. Em alguns casos, corantes geralmente utilizados em certas indústrias (têxteis, tinturarias, etc), compostos metálicos ou pigmentos naturais os quais não são removidos completamente nas estações de tratamento de esgotos, são encontrados na superfície das águas.

Água colorida não é atrativa e é responsável pela maioria das reclamações dos consumidores, juntamente com sabor e odor. Qualidade estética desagradável pode induzir consumidores a procurar outras fontes de água, as quais podem ser contaminadas ou mais caras. Água com cor verdadeira, tratada na presença de ácido fúlvico ou húmico, consome maior quantidade de cloro residual no estágio final de desinfecção, levando a formação de organoclorados. (Langlais et al. 1991).

3.1.2 Origem das cargas das partículas

3.1.2.1 Substâncias Húmicas

Segundo GERALD, A. Edwards and Amirtharajah, A (1985), apesar de se ter um conhecimento profundo da estrutura molecular das substâncias húmicas para diferentes valores de pH, acredita-se que a presença de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos confirmam carga negativa às moléculas das substâncias húmicas. De acordo com Di Bernardo (1990), as substâncias húmicas têm facilidade de se combinar com metais, embora a natureza da associação não seja ainda muito bem compreendida. A formação de complexos ou quelatos, entre os grupos funcionais das substâncias húmicas e os metais, bem como a associação entre as substâncias húmicas e os hidróxidos metálicos, provavelmente, pela adsorção das mesmas à superfície dos hidróxidos metálicos, ocorrendo a estabilização em suspensão, parecem ser as formas de ligações importantes que dificultam a coagulação e sedimentação.

3.1.2.2 Partículas coloidais

As partículas coloidais são classificadas pelos seus tamanhos e podem variar de 1,0 nm à 1,0 μm , embora alguns autores estendam a faixa coloidal até 10 μm . As dispersões coloidais mais comumente encontradas no meio aquático são as emulsões (dispersão líquido-líquido) e suspensões (dispersão sólido-líquido). Os sistemas coloidais podem ser classificados em hidrófobos (argilas e óxidos metálicos), e hidrófilos (proteínas, sabões, detergentes sintéticos).

De acordo com Di Bernardo (1990), os colóides hidrófobos não repelem completamente as moléculas de água, pois uma fina camada fica adsorvida na superfície das partículas. Nesses sistemas, as propriedades das superfícies das partículas são muito importantes, principalmente nas águas naturais, que podem apresentar diferentes tipos de argila (caulinita, montmorilonita, illita), e diferentes elementos químicos como alumínio, silício, magnésio, potássio, oxigênio e hidrogênio, combinados conforme o tipo de argila. Segundo Bennefield et al. 1982

(citados em Di Matteo, 1992), a carga elétrica das partículas, fator responsável pela estabilidade coloidal, pode ser adquirida através das imperfeições na estrutura cristalina, quando se têm argilas, ou adsorção de íons da solução nas superfícies das mesmas.

3.1.3 Estabilidade dos colóides – Configuração da Dupla Camada Elétrica

De acordo com Bennefield et al. 1982, e Di Bernardo, 1990 (citados em Di Matteo, 1992), a dupla camada elétrica é constituída pelas cargas das superfícies coloidais e pelos íons de cargas opostas que se acumulam nas vizinhanças das partículas coloidais. A superfície negativa das partículas coloidais é compensada por íons positivos tais como: Na^+ , H^+ , Ca^{+2} , e outros, exceto quando se tem adsorção negativa, fenômeno possível de ocorrer em qualquer dispersão contendo cargas iônicas. Os íons com carga contrária à da superfície coloidal são atraídos por força eletrostática e, devido a difusão térmica, tendem a se distribuir através da dispersão. A dupla camada apresenta concentração mais elevada de íons positivos próximos à superfície negativa do colóide, diminuindo à medida que se afasta do centro.

Esta característica de difusão de íons de carga contrária à da partícula foi primeiramente introduzida por Helmutz, e reconhecida por Gouy e Chapman por volta de 1910, e por Stern, em 1924. O modelo proposto por Stern pode ser utilizado para descrever a distribuição do potencial elétrico na superfície coloidal. A Figura 5 mostra esquematicamente as características de uma partícula coloidal, com a distribuição de cargas segundo o modelo proposto por Stern. Este modelo possui três potenciais elétricos de interesse: Potencial de Nernst (PN), Potencial de Stern (PS) e Potencial Zeta (PZ).

O potencial elétrico desenvolvido pela presença da partícula na água varia com a distância a partir da superfície do colóide. Existe uma distância mínima "a", entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária, que depende do tamanho dos mesmos, onde o potencial de Nernst (PN) decresce linearmente, até um valor conhecido como potencial de Stern (PS). A partir da distância "a" o potencial elétrico diminui exponencialmente com a distância, passando por uma região onde se tem o potencial zeta (PZ).

A desestabilização das partículas coloidais ocorre pelas forças de gravidade, de Van Der Waals e pelo movimento Browniano. A quantidade de trabalho para manter afastadas duas partículas coloidais, partindo-se de uma distância infinita, é chamado de potencial de repulsão, e é tanto maior quanto mais próximas estiverem as partículas. A Figura 5 mostra esquematicamente, as curvas oriundas da energia potencial repulsiva, da energia atrativa de Van Der Waals, bem como a curva resultante. Para que duas partículas coloidais se aproximem, deverão possuir energia cinética suficiente para vencer a barreira de energia proveniente do efeito combinado dos potenciais de atração e repulsão, ou ainda, através de coagulantes químicos, diminuindo a ação do potencial de repulsão com a conseqüente queda da barreira de energia.

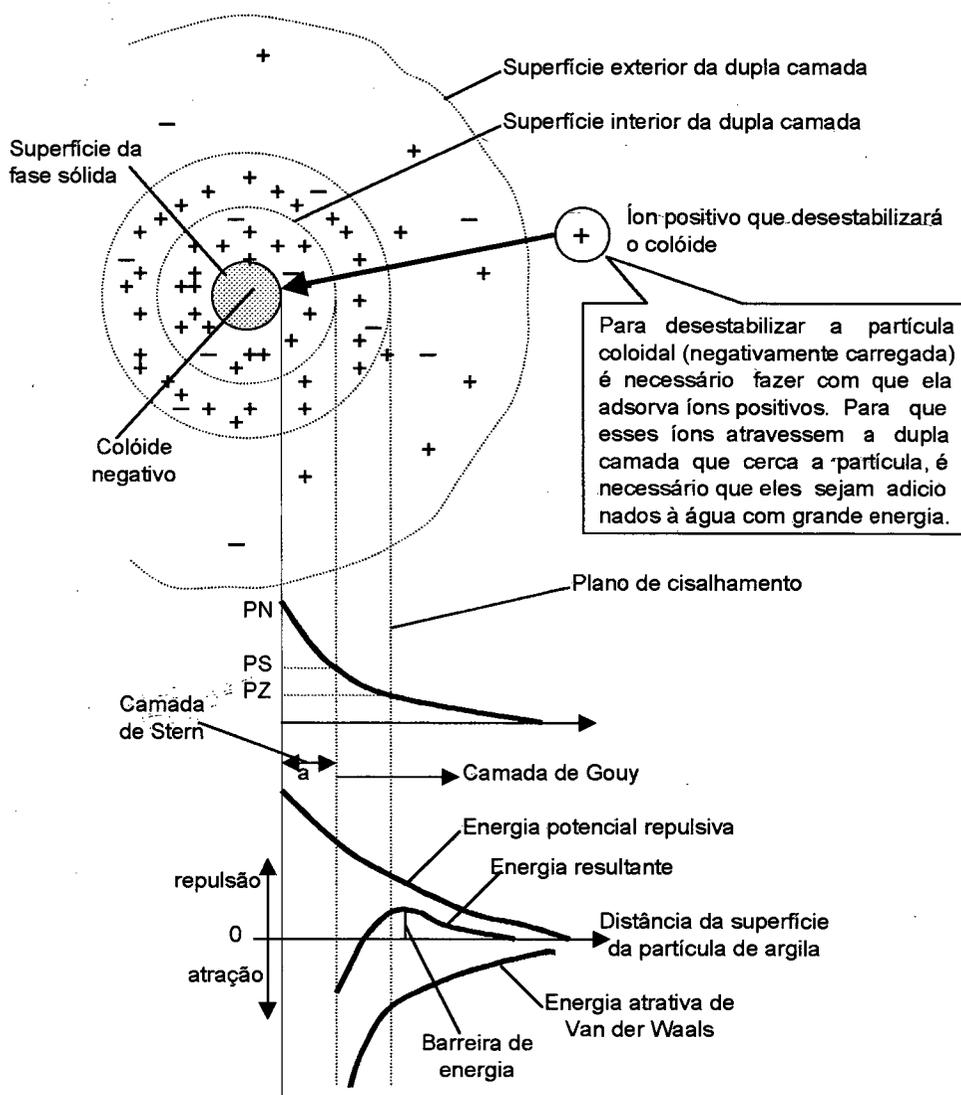


Figura 5 – Teoria da Dupla Camada

Extraído de Vianna, M. R. 1997

3.1.4 Coagulação – Floculação

3.1.4.1 Coagulação

Considerando que a água bruta contém no seu interior suspensões e sistemas coloidais, responsáveis respectivamente pela turbidez e cor, torna-se necessário remover esses colóides, para o que deve-se desestabilizá-los. Isto é feito através de processos químicos, mediante a adição de coagulantes e eventualmente produtos auxiliares. A coagulação tem início assim que o coagulante é adicionado na água e dura frações de segundos. Consiste basicamente numa série de processos físicos e químicos envolvendo o coagulante, a superfície das partículas e algumas substâncias químicas presentes na água,

especialmente as que lhe conferem alcalinidade, e a própria água. (Vianna, M.R. 1997).

Segundo Letterman et al. 1973 (citados em Di Matteo, 1992), para que ocorra uma eficiente coagulação, é necessário uma mistura intensa para a distribuição uniforme do coagulante na água, para que haja maior possibilidade de contato do coagulante com a água, e as partículas suspensas, antes do final das reações. A mistura rápida tem grande influência na eficiência da floculação, tendo sido verificado que os flocos formados após a mistura rápida continham consideravelmente mais sólidos que aqueles formados sem a mesma. O autor referido cita a existência de um tempo ótimo de mistura rápida e sugere que as condições anteriores à formação dos flocos são importantes, e que a função da mistura rápida é mais que simplesmente dispersão de coagulantes, influenciando a floculação durante a mistura lenta.

Ainda segundo os autores, os gradientes de velocidade para a mistura rápida seriam: maior que 3500 s^{-1} (GT maior que 30.000), recomendado para o mecanismo de adsorção-neutralização, e na faixa de 500 a 1200 s^{-1} (GT 10.000 a 30.000), quando a coagulação ocorre por varredura.

3.1.4.2 Mecanismos de Coagulação

A coagulação pode ser considerada como o resultado da ação de quatro mecanismos distintos: a) compressão da dupla camada; b) adsorção-neutralização; c) varredura; d) adsorção-formação de pontes. Conforme citado em Ferreira e Lage (1997), o mecanismo de compressão da dupla camada é o menos importante do ponto de vista prático no processo de tratamento de água. A desestabilização de partículas coloidais através do mecanismo de ponte interparticular, ocorre somente quando da utilização de polímeros naturais ou sintéticos como agentes coagulantes. Segundo Amirtharajah e Mills (1982), a desestabilização de colóides na água ocorre predominantemente nos mecanismos de adsorção-neutralização e varredura. Existem algumas espécies químicas capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Se estas espécies forem carregadas com cargas contrárias às da superfície dos colóides, haverá a desestabilização dos mesmos. (Di Bernardo, 1990). De acordo com Amirtharajah e Mills (1982), a desestabilização por neutralização exige que a mistura rápida seja feita com muita energia e durante tempo muito pequeno, isto porque os produtos da hidrólise de sais como os de alumínio, como o cátion Al^{3+} , que podem ser adsorvidos pelos colóides, se desenvolvem num curto espaço de tempo (0,01 a 1,0 s). Os autores reportam benefícios significantes na desestabilização por adsorção-neutralização; para misturas com alta energia ($G = 16.000 \text{ s}^{-1}$ e tempo de mistura $t = 1,0 \text{ s}$), sugerindo a adoção de misturadores em linha. Segundo Vianna, M.R (1997), para ocorrer a adsorção os íons metálicos lançados na água devem atravessar a nuvem de carga que cerca as partículas coloidais, razão pela qual a mistura deve ser bastante intensa. Somente após as cargas negativas dos colóides serem neutralizadas os mesmos poderão se aproximar para formar flocos. De acordo com Ferreira e Lage (1997), no mecanismo de adsorção-neutralização, dado a existência de uma relação entre concentração de colóide e dosagem de coagulante necessária para

desestabilização do sistema coloidal, aumentando a concentração deste último, a dosagem de coagulante deve ser aumentada. No entanto, mantido o pH constante e aumentando a dosagem de coagulante, pode-se ultrapassar a sua solubilidade em meio aquoso, fazendo com que haja a formação do precipitado do seu hidróxido correspondente (hidróxido de alumínio). Desta forma, para cada valor de pH, existe uma concentração máxima de partículas coloidais que permite a predominância do mecanismo de adsorção-neutralização na desestabilização do sistema coloidal. A partir do momento que para um dado pH e concentração de colóides, houver a adição de coagulante em uma dosagem tal que, seja superior a sua solubilidade em meio aquoso, a formação do seu hidróxido metálico passará a ocorrer e a sua precipitação na superfície do colóide será o principal mecanismo responsável pela sua desestabilização. Este mecanismo é denominado varredura. A Figura 6 ilustra esquematicamente, a desestabilização de colóides pelo mecanismo de adsorção-neutralização, utilizando sulfato de alumínio como coagulante.

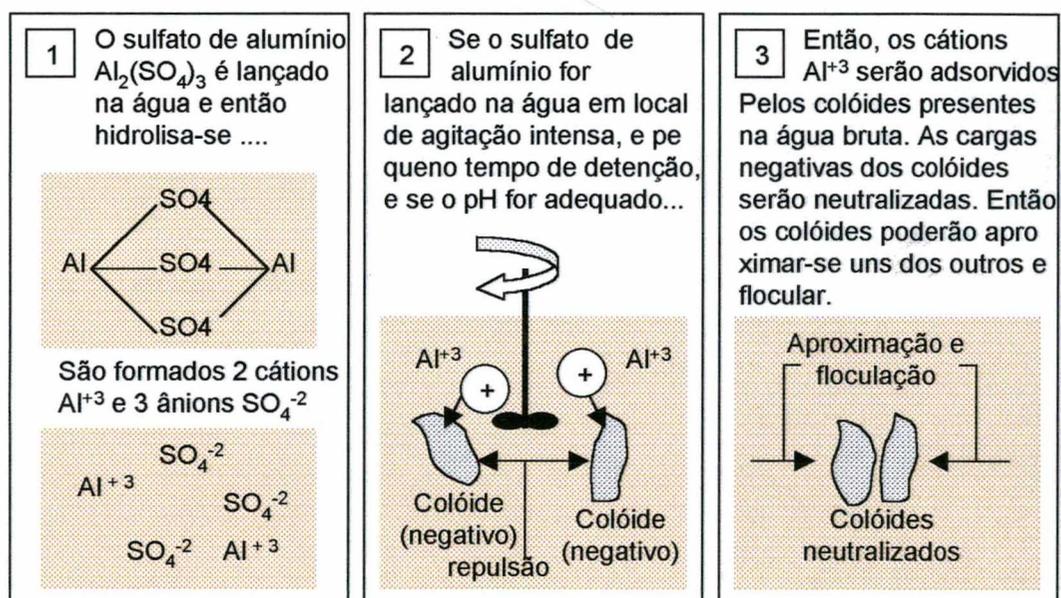


Figura 6 - Esquema do mecanismo de desestabilização por adsorção

Extraído de Vianna, M.R. 1997.

Amirtharajah e Mills (1982), evidenciam que no mecanismo de desestabilização por varredura, onde a formação dos hidróxidos ocorre numa faixa de tempo de 1,0 a 7,0 segundos, o tempo e a intensidade de mistura não são tão cruciais, como na desestabilização por adsorção. Segundo Vianna, M. R. (1997), a desestabilização por varredura é feita pelo hidróxido de alumínio, que normalmente, para as condições de pH e dosagem de floculante nos sistemas de tratamento de água, apresenta-se insolúvel, sob forma de gel, e precipita quando a água é deixada em repouso. Durante a floculação, partículas desse gel chocam-se com as partículas que se deseja remover da água, e as adsorvem. A desestabilização por varredura não necessita de boa mistura rápida, pois o

hidróxido de alumínio, agente responsável pela desestabilização das partículas, será formado de qualquer maneira. Na prática os dois mecanismos coexistem nos processos de tratamento, ocorrendo a predominância de um deles em função das dosagens de coagulante, características da água, e dos dispositivos de controle existentes. O autor salienta que a desestabilização por adsorção ocorre em faixas estreitas de pH. Dosagens excessivas de floculante podem reestabilizar as partículas que se deseja remover. Adição em excesso de íons metálicos pode fazer com que as partículas coloidais deixem de ser negativas e se tornem positivas.

A Figura 7 ilustra esquematicamente a desestabilização de colóides pelo mecanismo da varredura, utilizando sulfato de alumínio como coagulante.

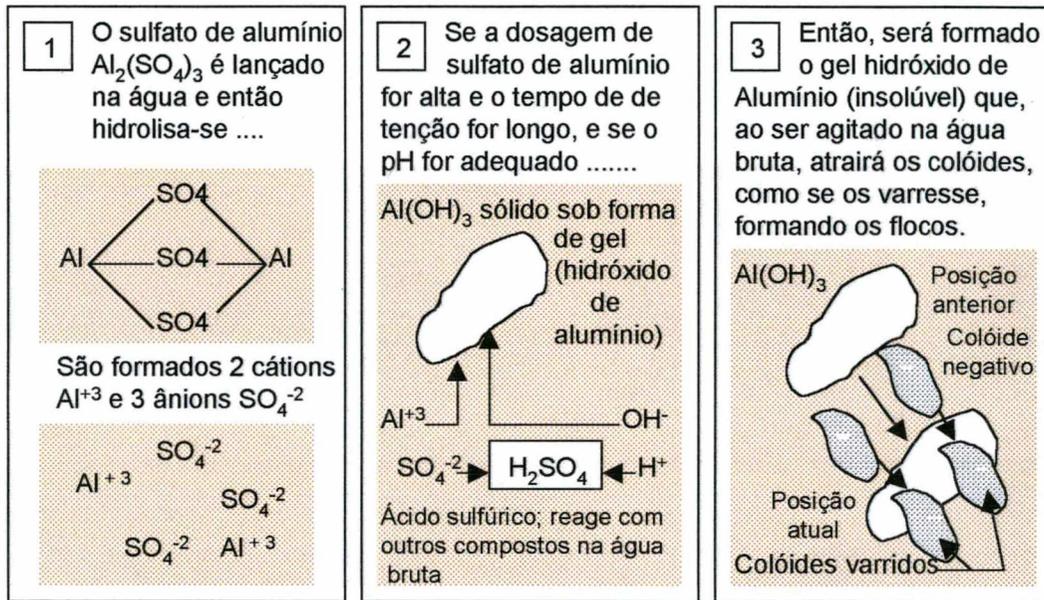


Figura 7 - Esquema do mecanismo de desestabilização por varredura

Extraído de Vianna, M.R. 1997.

3.1.4.3 Floculação

De forma elementar, a floculação consiste nas colisões de partículas desestabilizadas (mecanismo de adsorção-neutralização), ou através de colisões entre colóides e partículas floculentas, formadas pela presença de hidróxidos devido à adição de coagulantes inorgânicos (mecanismo da varredura) (Di Bernardo, 1989 - citado em Di Matteo, 1992).

A agitação lenta da água coagulada, favorece a formação de partículas maiores com características sedimentáveis, ou de microflocos, que serão retidos no processo de filtração direta. Estes contatos podem ocorrer através do movimento browniano ou floculação pericinética; da variação do gradiente de velocidade ou floculação ortocinética e, através da sedimentação diferencial, que ocorre quando as partículas maiores colidem com partículas menores sedimentáveis. (Di Bernardo 1990). Segundo Bennefield et al. 1982, e Richter et al. 1984 (citados em Di Matteo, 1992), o gradiente de velocidade e o tempo de contato são fatores

importantes no desempenho da floculação, e sugerem os seguintes intervalos: G » de 10 a 100 s^{-1} e tempo t » de 1200 a 3600 s.

Pesquisas feitas por Di Bernardo, 1987 (citado em Di Matteo, 1992), mostraram que para uma determinada eficiência, existe um período mínimo de floculação, abaixo do qual essa eficiência não é obtida, independentemente do valor de G e, para um certo período de floculação, há um valor ótimo de G , acima do qual a ruptura é mais significativa que a agregação.

3.1.5 Diagrama de Coagulação

3.1.5.1 Considerações Iniciais

Conforme Amirtharajah (1983 e 1985), a apresentação dos resultados de ensaios de floculação, pode ser feita com a confecção de uma diagrama onde se relaciona o pH de coagulação em abcissa, a dosagem de coagulante e as diversas espécies complexas de alumínio (ou ferro) em ordenada, relacionando a eficiência de remoção de turbidez ou cor. A importância destes diagramas reside no fato de que, em função da dosagem destes coagulantes, e do pH em que o fenômeno se realiza, diferentes mecanismos de coagulação poderão estar atuando.

3.1.5.2 Diagrama de Solubilidade do Sulfato de Alumínio

De acordo com Ferreira e Lage (1997), quando um sal de alumínio ou ferro é adicionado em meio aquoso, ocorre inicialmente a sua dissociação, seguida pela reação com a água, de modo a permitir a formação de espécies mononucleares e polinucleares. Vários estudos têm sido feito para elucidar quais espécies hidrolisadas seriam formadas preferencialmente. No entanto há ainda muita controvérsia sobre o assunto. Algumas espécies hidrolisadas mais significativas do alumínio estão indicadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Equações de equilíbrio de algumas espécies hidrolisadas do alumínio

Espécie	EQUAÇÃO DE EQUILÍBRIO	Constante de Equilíbrio
Al^{+3}	$Al(OH)_{3s} \rightleftharpoons Al^{+3} + 3OH^-$	10^{-33}
$Al(OH)^{+2}$	$Al^{+3} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{+2} + H^+$	10^{-5}
$Al_2(OH)_2^{+4}$	$2 Al^{+3} + 2 H_2O \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{+4} + 2 H^+$	$10^{-6,3}$
$Al_7(OH)_{17}^{+4}$	$7 Al^{+3} + 17 H_2O \rightleftharpoons Al_7(OH)_{17}^{+4} + 17 H^+$	$10^{-48,8}$
$Al_{13}(OH)_{34}^{+4}$	$13 Al^{+3} + 34 H_2O \rightleftharpoons Al_{13}(OH)_{34}^{+4} + 34 H^+$	$10^{-97,4}$
$Al(OH)_4^-$	$Al(OH)_{3s} + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$	$10^{-1,3}$

Extraído de Ferreira e Lage (1997)

Ainda segundo os autores, para cada valor de pH, assumindo-se o equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida do coagulante em meio aquoso, a máxima concentração solúvel do coagulante pode ser estimada de acordo com a seguinte equação:

$$Al_t = [Al^{+3}] + [Al(OH)^{+2}] + 7x[Al_7(OH)_{17}^{+4}] + 13x[Al_{13}(OH)_{34}^{+5}] + 2x[Al_2(OH)_2^{+4}] + [Al(OH)_4^-] =$$

$$\frac{10^{-33}[H^+]^3}{Kw^3} + \frac{10^{-38}[H^+]^2}{Kw^3} + \frac{7x10^{-279,8}[H^+]^4}{Kw^{21}} + \frac{13x10^{-526,4}[H^+]^5}{Kw^{39}} + \frac{2x10^{-72,3}[H^+]^4}{Kw^6} + \frac{10^{1,3}Kw}{[H^+]} \quad (07)$$

Kw = constante de dissociação da água.

Al_t = concentração molar total de alumínio solúvel em meio aquoso, em equilíbrio com a fase sólida (hidróxido de alumínio).

A Figura 8 mostra a concentração máxima solúvel do alumínio em meio aquoso em função do pH, calculada de acordo com a equação (07). Analisando a figura 8 constata-se que a faixa de trabalho de mínima solubilidade do alumínio em meio aquoso, situa-se ao redor de 5,5 e 7,0 (valores de pH).

Segundo Ferreira e Lage (1997), a desestabilização de partículas coloidais pelo mecanismo de adsorção-neutralização é mais eficiente utilizando-se coagulantes a base de alumínio na faixa de pH próximo de 5,0. Isto se explica pelo fato de que nesta faixa de pH a solubilidade do alumínio aumenta gradativamente, prevalecendo a formação de espécies polinucleares altamente carregadas com cargas positivas. Os autores evidenciam que um controle especial da dosagem de coagulante deve ser feito, evitando super dosagens. Alguns trabalhos têm evidenciado que a faixa de pH entre 5,0 e 6,0 é mais efetiva para remoção de compostos orgânicos naturais. Como nestes casos é necessário a aplicação de dosagem relativamente alta de coagulante, é fundamental que o pH da água decantada seja corrigido, imediatamente antes da filtração, de forma a situa-lo na região de mínima solubilidade do coagulante, permitindo assim que o excesso de alumínio seja removido na forma de hidróxido durante o processo de filtração.

A Figura 9, extraída de Vianna, M.R (1997), mostra as concentrações de saturação dos produtos de hidrólise do sulfato de alumínio, considerados mais importantes. Segundo Vianna, M. R (1997), no diagrama destacam-se quatro áreas importantes:

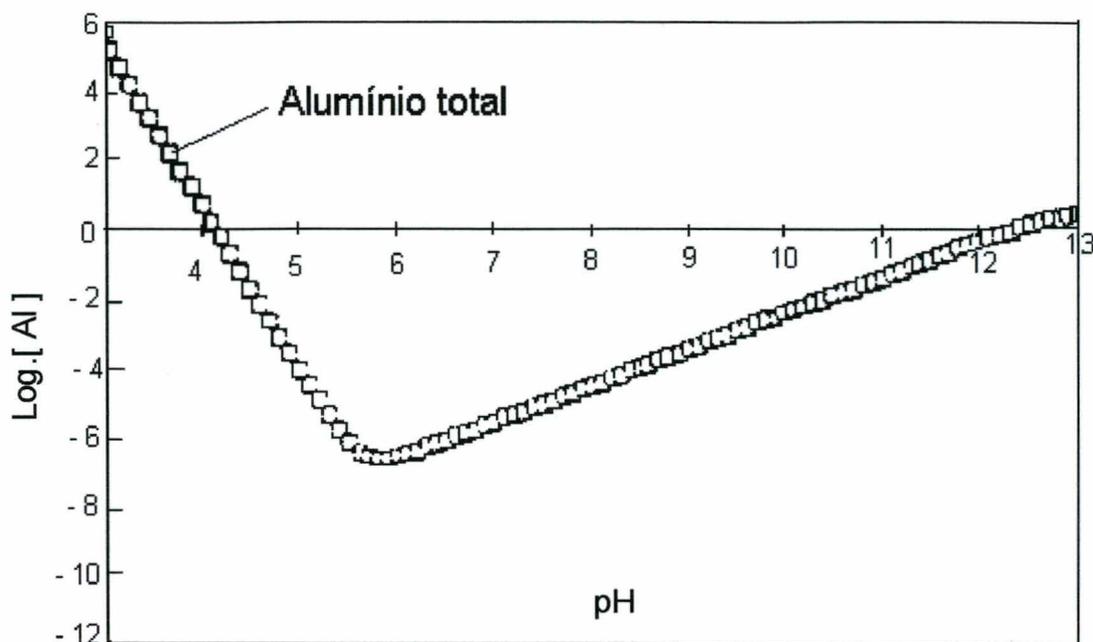


Figura 8 – Diagrama de solubilidade do alumínio em função do pH

Extraído de Ferreira e Lage .1997

- a) Região onde se consegue desestabilizar por adsorção os colóides presentes na água a tratar. As dosagens de sulfato aplicadas são baixas, e o pH da água após adição do sulfato oscila de 5,0 a 7,0. É oportuno ressaltar que o diagrama foi elaborado considerando a seguinte formulação para o sulfato de alumínio: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$. A aplicação prática deste diagrama deve considerar a formulação química do produto utilizado no sistema de tratamento, para a correção das concentrações a serem aplicadas.
- b) Região de reestabilização do colóide. Cargas positivas adsorvidas em excesso pelo colóide, anteriormente negativo, podem reverter sua carga, reestabilizando-o como partícula positiva.
- c) Região onde os colóides são desestabilizados por varredura, ou seja, o gel hidróxido de alumínio adsorve os colóides presentes na água. Este fenômeno ocorre numa faixa ampla de pH após a adição do sulfato de alumínio: 5,8 a 9,2.
- d) Região onde ocorre combinação dos mecanismos de adsorção e varredura. A possibilidade de utilização de um dos mecanismos anteriores, depende da qualidade da água, das instalações e do sistema operacional da unidade de tratamento.

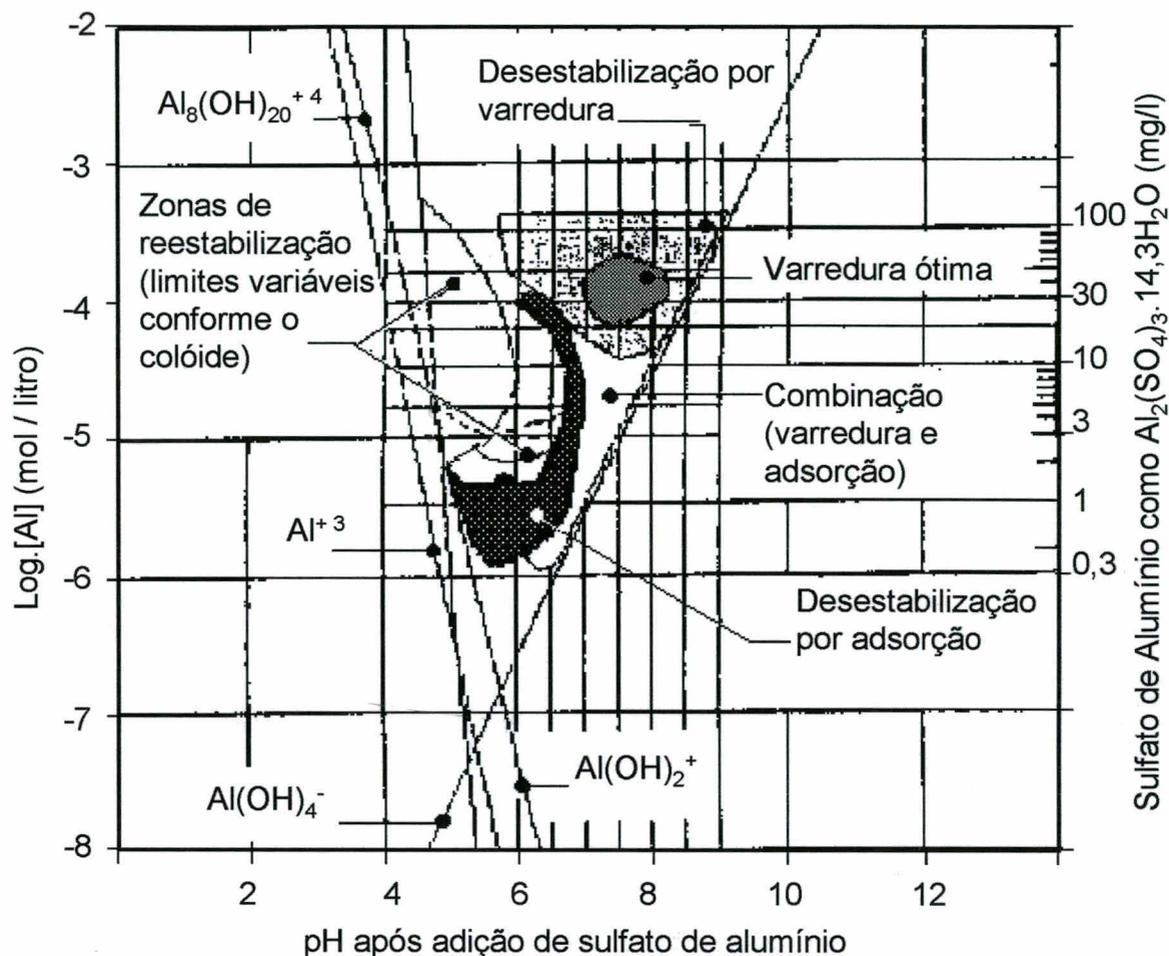


Figura 9 – Diagrama de coagulação utilizando sulfato de alumínio

Extraído de GERALD A. E and A. Amirtharajah (1985)

3.2 FILTRAÇÃO

3.2.1 Aspectos gerais

A filtração consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais e de microorganismos presentes na água que escoam através de um meio poroso. Em geral, a filtração é o processo final de remoção de impurezas realizado em uma Estação de Tratamento de Água e, portanto, principal responsável pela produção de água com qualidade condizente com os padrões de potabilidade. A descrição quantitativa da filtração envolve formulações matemáticas dos mecanismos responsáveis pela retenção das partículas no meio filtrante; tais modelos quase sempre necessitam de uma combinação com resultados de pesquisa para o projeto e operação dos filtros de uma estação de tratamento de água. (Di Bernardo, 1993). Segundo Azevedo Netto (1977), a filtração pode envolver ações físicas como: coagem, sedimentação, adsorção e absorção; ações químicas como: oxidação e ionização; ações biológicas como: desenvolvimento de bactérias aeróbias na camada superficial do leito; e ações bioquímicas como a tensão superficial dos

filmes. Graças à combinação dessas ações, é que partículas com tamanho da ordem de $1,0 \mu\text{m}$ ficam retidas em espaços intergranulares de aproximadamente $500\mu\text{m}$. (Di Bernardo 1993). Quanto ao modo de funcionamento os filtros podem ser classificados em:

a) Filtros rápidos por gravidade (de fluxo descendente ou ascendentes); b) Filtros lentos (funcionamento por gravidade e fluxo descendente e ascendente); c) Filtros rápidos sob pressão (fluxo descendente e ascendente); d) Dupla filtração por gravidade ou sob pressão (filtros rápidos normalmente com fluxo ascendente seguido pelo fluxo descendente). Após um certo tempo de funcionamento os filtros precisam ser lavados para liberação das impurezas retidas nos espaços intergranulares. Com exceção da filtração lenta, a lavagem normalmente é feita mediante a injeção de água com o objetivo de provocar uma expansão e fluidificação parcial do leito filtrante. (Azevedo Netto, 1977)

Segundo Hammer (1979), a filtração ótima ocorre quando os flocos coagulados não sedimentáveis são retidos nos poros do leito e produzem a filtração ao longo do mesmo. Um leito filtrante ideal possui as seguintes características: o meio possui diâmetro suficientemente grande para formar poros de dimensão, capazes de reter grandes quantidades de flocos, e possui diâmetro suficientemente pequeno para evitar a passagem de sólidos em suspensão; possui profundidade adequada para permitir carreiras de filtração longas; e possui boas condições de lavagem.

O filtro que mais se aproxima do filtro ideal, é o filtro de fluxo ascendente, pois neste sistema, o fluxo da água durante a filtragem, acontece no sentido em que a granulometria do leito filtrante diminui. Desta forma, todo meio granular, incluindo a camada suporte, participa da filtração, não havendo necessidade de trabalhar com material filtrante de densidades diferentes.

3.2.2 Filtração Direta Ascendente

3.2.2.1 Considerações gerais

A idéia de Filtração Ascendente para tratamento de água é relativamente antiga, e atribuída ao médico Italiano Porzio por volta de 1685. Esta tecnologia passou a ser difundida a partir da metade do século 20 na Europa, notadamente na União Soviética e Holanda, surgindo no primeiro país o filtro AKX e no segundo, o filtro Immedium. Essa tecnologia, denominada "Clarificação de Contato", dispensa o uso de decantadores pois, a água bruta, após receber o coagulante, é encaminhada diretamente aos filtros, obtendo-se um efluente com qualidade satisfatória. No Brasil a primeira experiência foi realizada na cidade de Colatina – Espírito Santo em 1970. Somente a partir de 1977 começaram a ser realizadas pesquisas sobre FDA - Filtração Direta Ascendente na ESSC – USP – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. (Di Bernardo, 1993).

Conforme Libânio (1992), a Filtração Direta Ascendente possui um caráter volumétrico, aspecto que decorre do fato do fluxo da água se efetuar no sentido favorável à gradual diminuição do diâmetro dos grãos que compõem o meio filtrante,

permitindo a utilização de toda espessura do leito, da ordem de 2,0 m, e não apenas uma tênue camada superficial, a exemplo dos filtros descendentes de camada simples. As conseqüências desta filtração volumétrica, são uma evolução mais gradual da perda de carga e carreiras mais longas, com maior produção de água.

Alguns autores reportam uma economia de área construída, na ordem de até 70% com o uso desta tecnologia. A economia de produtos químicos também é ressaltada, tendo sido constatado em Minas Gerais uma redução de até 30% em relação a quantidade utilizada em sistemas de tratamento convencionais (coagulação, floculação, decantação, filtração).

Segundo Amirtharajah e Mills (1982) e Di Bernardo (1986) (citados em Libânio, 1992), a explicação para esta redução no consumo de coagulante, é que na filtração direta deseja-se apenas a desestabilização parcial dos colóides, em sua maioria carregados negativamente, para posterior floculação. Esta reação ocorre em tempo inferior a 1,0 s, suficiente para evitar o crescimento por hidratação. Assim, nas estações de filtração direta deve-se efetuar a mistura rápida com elevado gradiente de velocidade e imediato encaminhamento do afluente aos filtros.

3.2.2.2 Critérios recentes de projeto e operação

De acordo com Di Bernardo (1993), a filtração direta tem sido usada com sucesso no tratamento de águas com turbidez, cor verdadeira, ferro, manganês, entre outras. Essa tecnologia, apesar dos avanços obtidos até o momento, não é recomendável para o tratamento de águas que apresentam ampla variação de suas características físicas ao longo do ano, entretanto, picos de cor e turbidez dependendo da duração e intensidade, podem ser perfeitamente absorvidos.

Minz (1960) e Valencia (1977) (citados em Libânio, 1992), reportam-se a um limite de turbidez de 100 uT e cor verdadeira 80 uC, já considerada a adição de produtos químicos. Ainda segundo descrito em Libânio (1992), as experiências da FSESP (Fundação de Saúde do Estado de São Paulo), indica que os filtros ascendentes são capazes de absorver picos de cor e turbidez superiores aos citados, desde que já se encontrem em funcionamento durante um certo período.

Conforme descrito em Di Bernardo (1993), os parâmetros de projeto e operação tradicionalmente utilizados no Brasil, com base em experiências de outros países eram os seguintes:

- Altura de água acima do topo da areia: 1,8 – 2,4m
- Espessura da camada de areia: 2,0 – 2,5m
- Espessura da camada suporte: 0,4 – 0,6m
- Características da areia (experiência Inglesa) : tamanho dos grãos: 0,7 – 2,0 mm; tamanho efetivo : 0,7 – 0,8 mm; coeficiente de desuniformidade: < 2,0
- Taxa de filtração : 120 – 150 m³/m².dia
- Lavagem dos filtros: apenas com água durante 6 a 8 minutos, com velocidade ascensional de 0,7 a 0,8 m / min.
- Perda de carga final na areia : 2,0 m

De acordo com Di Bernardo et al. (1996), os seguintes avanços na tecnologia de filtração direta foram observados nos últimos anos:

- a) Redução da altura de água sobre o topo da areia;
- b) Comprovação da necessidade da realização da coagulação no mecanismo de adsorção-neutralização de cargas;
- c) Importância da camada suporte na retenção de impurezas e adequação de sua composição;
- d) Realização de Descargas de Fundo Intermediárias – DFI , com introdução de água na interface pedregulho-areia, possibilitando o tratamento de água bruta com maior turbidez e cor verdadeira, ou aumento da taxa de filtração;
- e) Especificação apropriada das características da camada de areia;
- f) Influência da qualidade da água para lavagem na eficiência da filtração no início da carreira;

Di Bernardo (1993) ressalta que estudos foram feitos variando a espessura da camada de areia entre 1,6 e 2,0 m e as seguintes características granulométricas: Tamanho efetivo: 0,65 , 0,80 , e 1,00mm. Para a areia mais fina, houve grande acúmulo de impurezas na interface pedregulho-areia, com as carreiras de filtração encerradas pela perda de carga final igual a 2,4m (areia + pedregulho) e taxas de filtração entre 120 e 240 m³/m².dia . Por outro lado, no filtro com areia mais grossa, ocorreu o transpasse para taxas de filtração superiores a 180 m³/m².dia, quando a perda de carga total nos meios granulares atingiu 2,0 m. Logo, existe uma relação muito grande entre taxa de filtração, características das camadas de areia e suporte e carga hidráulica disponível. A situação ideal para uma certa taxa de filtração, seria aquela, para a qual, a carga hidráulica disponível fosse consumida no momento em que iniciasse o transpasse.

A constatação de que grande quantidade de impurezas era retida na camada suporte durante a filtração, de difícil remoção durante a lavagem, fez com que se promovesse a drenagem do filtro, através de descarga de fundo, antes do início da lavagem, originando daí, as descargas de fundo intermediárias ou simplesmente DFI. Esta operação consiste em desviar temporariamente a alimentação do filtro, através de um *by-pass*. Em seguida abre-se a descarga de fundo do filtro, ao mesmo tempo que é injetada água filtrada através de uma tubulação inserida entre a camada suporte e as camadas de areia. A vazão injetada, neste último caso, é equivalente a vazão proporcionada pela abertura da descarga de fundo, normalmente correspondendo a uma taxa superior a 600 m³/m².dia, para garantir uma boa limpeza. A injeção de água na interface é necessário para impedir a formação de bolhas de ar no meio granular, decorrentes do escoamento da água com velocidades diferentes entre a areia e o pedregulho. Di Bernardo et al. (1996), em estudos realizados em instalação piloto, testaram taxas de filtração variando de 160 a 480 m³/m².dia , com execução de até 4 descargas de fundo intermediárias. O filtro tinha camada de areia de 1,60m, com grãos de diâmetro 0,59

a 2,00mm; tamanho efetivo:0,85mm; coeficiente de desuniformidade: 1,65; porosidade média da areia limpa:0,43. Camada suporte com cerca de 85 cm; Granulometria: 2,4 a 31,7 mm. A água bruta apresentou cor aparente entre 40 e 100 uC e turbidez entre 20 e 30 uT.

Os resultados mostraram que a maior parte das impurezas foi retida na camada suporte e início da camada de areia (cerca de 40 cm), com a perda de carga nessa região atingindo cerca de 50% da perda de carga total no meio granular. A duração das carreiras pode ser prolongada com as descargas de fundo intermediárias, sem prejuízo da qualidade da água produzida.

Em função dos avanços nessa tecnologia de filtração, atualmente tem-se projetado filtros com as características do exemplo seguinte:

Quadro 2 – Parâmetros de projeto para filtros ascendentes – (Exemplo)

CAMADA SUPORTE		
Subcamada	Espessura (mm)	Tamanho dos grãos (mm)
1ª Fundo	250	25,40 - 19,00
2ª	180	19,00 - 12,70
3ª	70	12,70 - 6,40
4ª	70	6,40 - 3,20
5ª	100	3,20 - 2,40
6ª	70	4,80 - 9,60
7ª Superior	70	12,70 - 19,00
Σ	$\Sigma= 810$	
CAMADA DE AREIA		
Subcamada	Espessura (mm)	Tamanho dos grãos (mm)
1ª inferior	600	1,68 - 2,21
2ª	540	1,19 - 1,68
3ª	400	0,84 - 1,19
4ª Superior	260	0,59 - 0,84
Σ	$\Sigma=1800$	
Diâmetro do menor grão = 0,59mm ; Diâmetro do maior grão = 2,2mm Diâmetro efetivo $d_{ef} \cong 0,70$; Coeficiente de Desuniformidade: $CD < 2,0$ Altura de água sobre o topo da areia $\cong 1,30$ m (têm-se adotado 1,0 m em piloto) Taxa de filtração $\cong 165$ m ³ /m ² .d (estuda-se neste exemplo, a adoção de taxas até 240 m ³ /m ² .d) Descargas de fundo intermediárias com taxa $\cong 650$ m ³ /m ² .d		

Extraído de: Projeto de Adequação e Otimização da Estação de Tratamento de Água da Região Conurbada de Florianópolis – UFSC/FEESC/Florianópolis, 1998.

Com base nos aspectos apresentados, constata-se que os avanços na tecnologia de filtração direta ampliam as possibilidades de sua aplicação, porém não descartam ainda, a necessidade da realização de estudos para estabelecer com boa margem de segurança os parâmetros de projeto, principalmente para sistemas de maior porte.

3.3 AGROTÓXICOS

3.3.1 Considerações Gerais

Os agrotóxicos são substâncias ou uma mistura de substâncias, destinadas à prevenção, destruição, repulsão ou atenuação das doenças e das pragas (GICQUEL, 1998; USEPA, 1997). A designação agrotóxico é utilizada por ecólogos, sanitaristas e ambientalistas. As indústrias, geralmente usam a expressão defensivos agrícolas, embora outras como praguicidas e biocidas, também sejam comuns (Di Bernardo, 1993). Por vezes o termo pesticida também é utilizado para designar seres indesejáveis, incluindo bactérias, vírus, fungos, roedores e outros animais. O termo pesticida também se aplica para herbicidas, fungicidas e outras substâncias usadas no controle de pragas. O termo pesticida é portanto mais abrangente do que o termo agrotóxico. Muitos produtos de uso doméstico e até de uso pessoal, são considerados pesticidas.

Como exemplo: repelentes de mosquitos, coleiras anti-pulgas para cães e gatos, alguns produtos para jardins, produtos para piscinas, desinfetantes sanitários (USEPA, 1997). Os agrotóxicos são produtos formados pela mistura de uma substância ativa com substâncias inertes, que facilitam a sua aplicação na lavoura. Assim, 1kg do produto comercial Orthene 75 BR, é uma mistura de 750g de Acefato (agente ativo), com 250 g de produtos inertes (SOUZA CRUZ, 1992 – citado em Mortari, 1995). Ainda segundo Mortari (1995), no Brasil, são comercializados mais de 300 princípios ativos e mais de 4000 produtos comerciais, os quais devido à sua utilização indiscriminada, oferecem perigo ao ser humano, direta (durante a sua aplicação), ou indiretamente (contaminando mananciais, carnes bovinas, leite, verduras e legumes).

Os agrotóxicos são usados pela sociedade, devido a sua capacidade de eliminar organismos prejudiciais ao sistema produtivo, especialmente de alimentos. Porém, cômico dos riscos à própria vida, o homem tem buscado alternativas de controle destas pragas, através de produtos bio-ativos, como os feromônios (agem impedindo o ciclo reprodutivo dos insetos) e os bio-agrotóxicos. (USEPA, 1997).

3.3.2 Classificação e principais características

Conforme descrito em Mortari (1995), os agrotóxicos podem ser classificados segundo o Agente Nocivo que se deseja controlar, como por exemplo: Insetos (inseticidas), Fungos (fungicidas), Ervas Daninhas (herbicidas), Ácaros (acaricidas), Roedores (rodenticidas).

No Quadro 3 é apresentado o grau de toxicidade ao ser humano, tomando por base a Dose Letal 50%.

Quadro 3 – Classificação Toxicológica

Substância Química	DL50% (mg/kg)	Dose Letal ao ser humano
Extremamente tóxica	5	Algumas gotas
Altamente tóxica	5 – 50	Algumas gotas a 1 colher de chá
Medianamente tóxica	50 – 500	1 colher de chá a 2 colheres de sopa
Pouco tóxica	500 – 5000	2 colheres de sopa a 2 copos
Levemente tóxica	> 5000	2 copos a 1 litro

Extraído de Di Bernardo – 1993.

Segundo Mortari (1995), quimicamente os agrotóxicos também podem ser classificados em três grandes grupos: 1- Organoclorados, 2 – Organofosforados e Carbamatos, 3 – Piretróides (piretrinas) naturais e sintéticos.

Organoclorados: Dos inseticidas orgânicos sintéticos, os organoclorados são os mais persistentes no meio ambiente (alguns anos). A propósito, o Quadro 4 mostra a persistência de alguns destes produtos, os quais vem sendo ou foram abandonados a algum tempo, também porque algumas pragas tem adquirido resistência. Os organoclorados são absorvidos pelo ser humano, por via oral, respiratória ou dérmica, acumulam no tecido adiposo e atingem o sistema nervoso. De acordo com Di Bernardo (1993), o uso de agrotóxicos com o princípio ativo DDT é proibido no Brasil desde 1983, embora sua aplicação ainda continue em pequenas culturas e em ambientes domésticos, já que se encontram acessíveis em muitas casas comerciais.

Quadro 4 – Persistência de alguns inseticidas organoclorados no solo

Inseticida	Quantidade aplicada (kg/ha)	Tempo para desaparecimento de 95%
Aldrin	1 – 3	1 – 6 anos (3)*
Clordana	1 – 2	3 – 5 anos (4)
DDT	1 – 2,5	4 – 30 anos (10)
Dieldrin	1 – 3	5 – 25 anos (8)
Heptacloro	1 – 3	3 – 5 anos (3 ½)
Lindana	1 – 2,5	3 – 10 anos (6 ½)
Telodrin	¼ - 1	2 – 7 anos (4)

* Valores médios. Extraído de Almeida, W.F – 1978

Organofosforados e Carbamatos: Estes dois grupos de agrotóxicos são menos persistentes que os organoclorados. Os organofosforados tem persistência de algumas semanas no meio ambiente, e ambos são bastantes utilizados, podendo ser absorvidos pelas vias dérmica, digestiva e respiratória (Mortari, 1995). Assim como os carbamatos, os éteres do ácido fosfórico interferem na transmissão nervosa, bloqueando as esterases (especificamente a acetilcolinesterase), isto é, enzimas que decompõem as substâncias transmissoras dos impulsos, especialmente a acetilcolina. Em concentrações elevadas, alguns éteres do ácido fosfórico apresentam atividade mutagênica, por transferirem grupo alquila (-CH₃ ou -C₂H₅) à bases nucleicas. Como exemplo, o inseticida " Dichlorvos " provoca a alquilação das bases guanídicas do DNA dos cromossomos (Fellenberg, 1980).

Os carbamatos são mais biodegradáveis do que os organoclorados, e menos tóxicos para mamíferos do que os organofosforados. São ésteres substituídos do

ácido carbônico (NH_2COOH), com substituintes alifáticos ou aromáticos no átomo de hidrogênio e nitrogênio. Alguns carbamatos são altamente tóxicos. A dose letal DL_{50} do aldicarb para ratos é 0,93 mg / kg de massa corporal. Carbamatos como o aldicarb e seus metabólitos, e também o methomyl, são altamente solúveis em água, e a estabilidade deles sob certas condições ambientais, representa sérias ameaças para o tratamento de águas destinadas ao consumo humano. A meia vida dos carbamatos no solo varia de 2 semanas a 3 meses, dependendo da temperatura, pH, população microbiana e matéria inorgânica. Na água, a meia vida pode variar de dias até vários anos. (MASON et al., 1990). Testes de toxicidade aguda com o carbofuran utilizando peixes da espécie *Poecilia reticulada*, e microcrustáceos *Daphnia magna*, com a utilização do Trimed Sperman-Karber Method, mostraram que a CL_{50} (48 horas) para peixes foi igual a $164,91 \mu\text{g/l} \pm 40,46$, e para os microcrustáceos a CE_{50} (48 horas) foi $18,76 \mu\text{g/l} \pm 6,43$ (FRELLO, C. P et al. 1999).

Os agrotóxicos quando lançados no meio ambiente são transformados por processos biológicos ou não biológicos, ou ainda por uma combinação de processos. Como resultado, uma série de subprodutos são formados, muitos dos quais podem ser tão ou mais tóxicos que o produto original. Além disso, a combinação entre dois ou mais produtos ou subprodutos, pode resultar num terceiro com propriedades totalmente desconhecidas. Um dos princípios ativos muito utilizados, é o carbofuran. Trata-se de um inseticida nematocida sistêmico do grupo dos carbamatos, instável em meio alcalino, porém estável em pH neutro ou ácido, e sofre degradação em temperaturas da ordem de 130°C ou superior.

A solubilidade do carbofuran na água, a 25°C é 351 mg/l. A fórmula empírica desta substância é: $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (peso molecular : 221,26 g. Os principais subprodutos do carbofuran são: **3-hidroxicarbofuran, 3-cetocarbofuran, 3-ceto-7-fenol, 3-hidroxi-7-fenol e 7-fenol**. Investigações realizadas com testes de toxicidade em mamíferos, indicam que nenhum subproduto do carbofuran é mais tóxico ou mais persistente que o próprio carbofuran (Hawk e Khan, 1976). Bioensaios usando *Daphnia magna* comparando a toxicidade do aldicarb e os subprodutos da cloração deste carbamato, também mostraram que os subprodutos são menos tóxicos que o aldicarb (Mason et al., 1990). Há citações de que o carbofuran e/ou seus metabólitos mais importantes podem atravessar a placenta e produzir sérios danos ao feto (GUPTA, R.C 1994). A Figura 10 mostra a estrutura molecular do carbofuran, extraída de Hawk e Khan (1976).

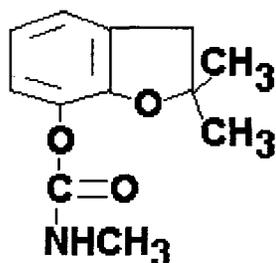


Figura 10 – Estrutura molecular do carbofuran

Piretróides (piretrinas) naturais e sintéticos: As piretrinas naturais são ésteres extraídos de flores do gênero Chrysanthemum. As piretrinas sintéticas (piretróides), são bastante estáveis sob ação da luz e também muito utilizadas na agricultura; as principais ações destas substâncias no ser humano estão relacionadas ao sistema nervoso central, podendo causar convulsões e paralisias (Mortari, 1995).

Outros: As triazinas também são agrotóxicos muito utilizados em culturas como o milho. A atrazina é um herbicida pré-emergente, cuja solubilidade na água é da ordem de 33 mg/l a 27°C. A meia vida no solo varia de 4 a mais de 50 semanas. Em consequência destas propriedades, freqüentemente é encontrado atrazina em águas destinadas ao consumo humano (CRAIG, D.A and RANDTKE, S.J, 1992).

3.3.3 Legislação sobre agrotóxicos

O Brasil, a exemplo de outros países, tem buscado regulamentar a produção e uso de agrotóxicos, com o objetivo de minimizar as consequências sobre os ecossistemas (Revista Ambiente, vol. 7 – n.1, 1993 – citado em Mortari, 1995). Segundo a fonte referida, no âmbito Federal, a Lei nº. 4785 de 6/10/1965, modificada pela Lei nº. 7802 de 11/7/1989, através do decreto nº. 98816 de 11/1/1990, obriga os produtores, importadores e exportadores de agrotóxicos, efetuar registro do produto no Ministério da Agricultura, dispõe sobre diferentes aspectos da utilização e comercialização, e dá outras providências.

A portaria normativa nº. 349 de 14/3/1990, dá competência ao IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente, para emissão e renovação do registro, extensão de uso para agrotóxicos e afins, bem como para avaliação e classificação dos agrotóxicos.

A Lei nº. 7802, artigo 10, dá competência aos estados brasileiros para legislar sobre a produção, utilização, comércio e estocagem de agrotóxicos no seu próprio território.

A lei estadual do estado de Santa Catarina, Lei nº 6452 de 19/11/1984, dispõe sobre o controle de agrotóxicos, pesticidas e outros biocidas a nível estadual e dá outras providências. Através do seu artigo 10, fica proibido em todo território do estado de Santa Catarina, a utilização, comercialização e distribuição de agrotóxicos, pesticidas e biocidas a seguir relacionados: Aldrin, BHC (Hexaclorociclohesana), DDT, Endosulfan, Endrin, Heptacloro, Lindane, Metoxicloro, Nonacloro, Pentaclorofenol, Campheclor (Toxafene), Clorobenzilate e Dodecacloro.

3.3.4 Aspectos da utilização de agrotóxicos na bacia do rio Cubatão Sul

As atividades agrícolas na Bacia Hidrográfica do rio Cubatão Sul –BHCS - caracterizam-se pela produção intensiva de hortaliças, tidas como culturas fortemente afetadas por pragas (insetos, ácaros e vermes) e doenças (fungos, bactérias e vírus). Entre as espécies mais vulneráveis encontram-se as solanáceas (culturas bastante aquosa e de seiva muito rica), que incluem o tomate, a batata e o pimentão. (Mortari, 1995). Além das culturas citadas, que representam um alto potencial de contaminação em função dos agrotóxicos aplicados, na bacia também

é cultivado milho e hortaliças, que possuem médio potencial de contaminação. O tomate é considerado a planta cultivada no Brasil que recebe aplicações freqüentes e pesadas de diversos tipos de agrotóxicos. O tratamento, à base de pulverizações, é feito desde a germinação até a colheita do fruto. A batata é outra importante cultura da região que recebe aplicações preventivas de agrotóxicos com intervalos de no máximo 7 dias. Segundo Mortari (1995) o uso de agrotóxicos na região é excessivo principalmente porque as dosagens de aplicação recomendadas pelo rótulo da embalagem, não são seguidas pelos agricultores. As pulverizações nas lavouras podem atingir até 40 tipos de tratamento químico, numa média de duas aplicações por semana. As pulverizações sobre as lavouras, geralmente ocorrem a cada 3 dias, no entanto, ocorrendo precipitação (chuva), a pulverização é feita logo no dia seguinte sem chuva. Também contribuem para o uso excessivo de agrotóxicos na bacia: a) as aplicações frequentes sem respeitar o período de carência entre uma aplicação e outra, b) uso de pulverizadores com bicos desajustados, c) aplicação de agrotóxicos em horários de alta evaporação ou em dias ventosos, d) aplicação de agrotóxicos não apropriados para as pragas ou doenças que se quer combater e volume errado de calda aplicada por unidade de área pulverizada. Ainda segundo o mesmo autor a seguinte classificação é aplicada em relação ao potencial toxicológico dos agrotóxicos, em função da cor em destaque nas embalagens:

Classe I	extremamente tóxico (cor vermelho intenso)
Classe II	altamente tóxico (cor amarelo intenso)
Classe III	medianamente tóxico (cor azul intenso)
Classe IV	levemente tóxico (cor verde intenso)

Na região em questão são utilizados agrotóxicos que alinham-se nos seguintes grupos de classificação química: Carbamatos, Organofosforados, e Piretróides. O Quadro 5 mostra os principais agrotóxicos utilizados nas culturas de tomate, batata e pimentão.

Quadro 5- Agrotóxicos utilizados nas culturas de tomate, batata e pimentão.

Agrotóxico	Classificação Química	Classe Toxicol.	Agente Nocivo	Dosagem kg/ha
Ausystin	Benzoiluréia	IV	Inseticida	2,00
Cartap	Carbamato	III	Inseticida	0,80
Decis	Piretróide	II	Inseticida	0,30
Folimat	Organofosforado	I	Inseticida	0,60
Tamaron	Organofosforado	I	Inseticida	0,80
Orthene	Organofosforado	III	Inseticida	0,80
Cerconil	Ftalonitrila	III	Fungicida	1,50
Manzate	Carbamato	III	Fungicida	2,50
Rovral	Carb.-hidantoína	IV	Fungicida	1,00
Gramoxone	Paraquat	I	Herbicida	2,00

Fonte: Mortari, 1995. Municípios: Águas Mornas, São José, S. A. da Imperatriz e Palhoça. Área cultivada: 1230 ha. Produtividade agrícola: 300 ton/ha. Consumo 85 kg/ha. Consumo total: 105 ton.

De acordo com dados levantados por DE OLIVEIRA, F.B (1997), as lavouras na Bacia Hidrográfica do rio Cubatão Sul (BHCS), são basicamente culturas econômicas incluindo feijão, repolho, couve –flor, batata inglesa, milho, cebola e

tomate, e as perdas médias anuais na produção atingem cerca de 38%. O controle de pragas é totalmente químico e praticamente sem controle na aquisição e aplicação dos agrotóxicos. Aproximadamente 91% dos resíduos de agrotóxicos gerados na BHCS são descartados no meio ambiente sem qualquer preocupação ou manejo. Os agricultores da BHCS identificam cerca de 85 marcas comerciais destes produtos, e o consumo médio anual é da ordem de 32 ton. Ainda segundo DE OLIVEIRA, F.B (1997), no Brasil são consumidos anualmente cerca de 205×10^3 ton/ano de agrotóxicos, sendo que, os estados do Paraná, São Paulo, Rio Grande do Sul e Santa Catarina, juntos, consomem anualmente cerca de 182×10^3 ton., o que equivale a aproximadamente 89% do consumo brasileiro. Já Santa Catarina, consome anualmente cerca de 4,5% do consumo brasileiro, ou 8.190 ton. Entre os principais grupos de agrotóxicos identificados destacam-se: Ditiocarbamatos, Cúpricos, Biperidílios, Tiocarbamatos, Organofosforados e Piretróides.

Segundo o autor as culturas de maior incidência na bacia são o tomate (71% das propriedades pesquisadas), e o milho (69% das propriedades pesquisadas). A utilização de carbamatos na BHCS segundo o tipo de culturas, pode ser vista no Quadro 6.

Quadro 6 – Carbamatos utilizados em algumas culturas da BHCS

Agrotóxico	Classe toxicológica	Cultura onde é utilizado (praga combatida)
Carbaryl (carbamato)	II	Tomate (broca pequena)
Cartap (tiocarbamato)	II	Tomate (traça)
Manzate (ditiocarbamato)	III	Tomate (pinta preta), couve-flor (ácaro), batata inglesa (pinta preta), feijão preto (míldio/ácaro)
Thiobel (tiocarbamato)	II	Tomate (broca pequena)
Semevin (carbamato)	II	Milho (lagarta do cartucho)

Extraído de Oliveira – 1997.

3.3.5 Evolução dos Agrotóxicos no Meio Ambiente

Depois de aplicados sobre o solo e/ou plantas, os agrotóxicos são submetidos a uma série muito complexa de processos biológicos e/ou não biológicos, que podem implicar na sua degradação (transformação), ou transporte através da atmosfera, dos solos, dos organismos e particularmente das águas. O caminho e a extensão deste transporte são diferentes para cada composto (GICQUEL, 1998). De acordo com Somassundaram e Coats (1991), as transformações na estrutura molecular dos agrotóxicos podem ocorrer imediatamente após a sua aplicação ou até mesmo antes, durante seu armazenamento. Muitos agrotóxicos aplicados no meio ambiente são degradados até finalmente transformarem-se em substâncias comuns como dióxido de carbono, amônia, água, e sais minerais. Ainda segundo a fonte citada, as espécies químicas formadas por diferentes caminhos, são freqüentemente referidas por diferentes terminologias. Assim, se os produtos são resultantes de degradação biológica, são referidos normalmente como "metabólitos", ao passo que, se são resultantes da ação da luz solar, são referidos como "fotoprodutos" ou "produtos da fotólise". GICQUEL (1998) evidencia que evolução dos agrotóxicos no meio

ambiente é comandada por três fenômenos principais que são: adsorção pelo solo, migração e degradação.

3.3.5.1 Adsorção dos agrotóxicos pelos solos

Segundo descrito em GICQUEL (1998), quando um agrotóxico entra em contato com o solo, parte dele pode ligar-se por adsorção às partículas do solo, particularmente à matéria orgânica, e uma parte pode dissolver-se e misturar-se à água presente entre as partículas do solo. A "adsorção" é o fenômeno inverso "dessorção", caracterizam um fenômeno importante, freqüentemente referido como "adsorção-dessorção", com forte influência na degradação e transporte dos agrotóxicos. A tendência dos agrotóxicos de serem adsorvidos pelo solo é estimada pelos coeficientes (Koc) e (Kow).

(Koc) – relação entre a concentração do agrotóxico adsorvido pelo solo e a concentração na água entre o solo.

(Kow) – coeficiente de partição octanol-água, descreve a tendência dos agrotóxicos à distribuir-se entre a fase orgânica e a fase aquosa.

Ainda segundo GICQUEL (1998), os principais fatores que influenciam na adsorção são:

- Propriedades dos agrotóxicos » Solubilidade e características moleculares são importantes. Existe uma relação inversa muito forte entre adsorção e solubilidade, para um grande número de agrotóxicos;
- Propriedades adsorventes do solo » Em geral, solos ricos em matéria orgânica ou em argilas, são mais adsorventes que os solos de areia grossa;
- Temperatura;
- Características da água em contato com o solo » Teor de sal, e pH.

A adsorção exerce influência sobre os seguintes aspectos:

- Degradação » Geralmente é acrescida quando predominam transformações químicas. Por outro lado, a adsorção reduz a degradação por vias biológicas;
- Transporte » Geralmente diminui o movimento dos agrotóxicos;
- Atividade biocida dos agrotóxicos » A adsorção pode diminuir a atividade biocida dos agrotóxicos.

3.3.5.2 Migração dos Agrotóxicos

A migração dos agrotóxicos até as águas, segundo GICQUEL (1998), depende de mecanismos complexos que influenciam a persistência e a mobilidade dos compostos. Estes mecanismos são: degradação, dispersão atmosférica (volatilização), escoamento superficial, infiltração, absorção pelas plantas e organismos. Os mecanismos citados dependem das condições do meio ambiente (clima, solo, relevo), e das propriedades químicas do composto (volatilidade, solubilidade, persistência).

- Dispersão atmosférica » Os agrotóxicos podem ir para a atmosfera na hora da aplicação, carregado pelos ventos. Dependendo da temperatura, umidade do ar,

e da sua volatilidade, também podem fluir para a atmosfera, a partir da superfície das folhas e até mesmo do solo, se estiverem fracamente adsorvidos;

- **Escoamento superficial** » Os agrotóxicos são arrastados pela água, dissolvidos nela ou adsorvidos em partículas (processo erosivo). Este fenômeno depende da intensidade e duração das chuvas, sendo mais intensa a contaminação das águas superficiais para chuvas de pouca intensidade e longa duração. O tempo decorrido entre a aplicação e a primeira chuva após a aplicação, é determinante no transporte dos agrotóxicos por escoamento superficial. As condições topográficas, a distância dos mananciais em relação ao ponto de aplicação e o tipo de solo, além das características do agrotóxico são igualmente importantes neste fenômeno;
- **Infiltração (ou dispersão vertical)** » Os agrotóxicos migram verticalmente no solo sob o efeito das infiltrações da água, podendo contaminar mananciais subterrâneos e superficiais. Influenciam este fenômeno: as características do solo (permeabilidade, teor de matéria orgânica, composição granulométrica), as características do agrotóxico (solubilidade, persistência, K_{oc}) – K_{oc} sendo pequeno uma proporção importante é infiltrada na primeira chuva, diminuindo o potencial de escoamento superficial), quantidade aplicada, tipo de lavoura (técnica de plantio, existência ou não de irrigação);
- **Absorção** » Refere-se ao movimento dos agrotóxicos nas plantas e animais. Depende das condições ambientais, características do agrotóxico e do solo.

Os fatores influentes na migração dos agrotóxicos segundo GICQUEL (1998), são tratados a seguir:

Propriedades dos agrotóxicos: Os agrotóxicos geralmente são classificados de acordo com os fatores representativos da mobilidade (K_{oc} e K_{ow}), e da persistência nos solos (meia-vida ou $T_{1/2}$ ou DT_{50}). A migração também depende da sua solubilidade na água (K_{sp}), da sua ionização (pK_a), e da sua pressão de vapor (p_v). Agrotóxicos de solubilidade fraca ($K_{sp} < 1$ mg/l) são fortemente ligados ao solo (nos primeiros centímetros do solo), não infiltram e podem ser carregados por escoamentos superficiais. Por outro lado, agrotóxicos de alta solubilidade ($K_{sp} > 30$ mg/l), podem facilmente infiltrar no solo ou serem arrastados por escoamentos superficiais.

Estudos realizados por LEÃO (1997) na Bacia do rio Cubatão Sul, sobre a mobilidade do carbofuran ao longo do perfil do solo, constataram pouca afinidade do carbofuran com o tipo de solo da região, apresentando deslocamento progressivo dos resíduos do produto da camada arável para a camada mais profunda, o que resulta num alto potencial de contaminação das águas subterrâneas.

O pK_a indica a força ácido-básica de um composto e é definido como o pH, no qual a metade do composto está na forma ionizada e a outra metade na forma molecular. Agrotóxicos com caráter ácido leve (pK_a alto), apresentam migração importante por escoamento superficial. A persistência (comportamento na superfície do solo ou próximo dela) do agrotóxico, expressa pelo fator de meia-vida ($T_{1/2}$ ou DT_{50}), representa o tempo, em dias, necessário para a degradação de 50% de sua concentração inicial. Um agrotóxico com meia-vida > 21 dias persiste tempo

suficiente para infiltrar-se ou suportar um escoamento superficial antes de ser degradado. O Quadro 7 mostra a persistência no solo de alguns agrotóxicos.

Quadro 7 – Persistência no solo de alguns agrotóxicos

Persistência baixa ($T_{1/2} < 30$ dias)	Persistência moderada ($T_{1/2} = 30$ a 100 dias)	Persistência forte ($T_{1/2} > 100$ dias)
Aldicarb, Dicamba, Malathion, Methyl Parathion, Oxamyl, 2-4-D	Aldrin, Atrazine, Carbaryl, Carbofuran, Glyphosate, Linuron, Parathion, Simazine	Bromacil, Chlordane, Lindane, Paraquat, Picloram

Extraído de GICQUEL (1998)

Considerando as características dos agrotóxicos e também do solo, é possível estimar o deslocamento destes compostos no meio ambiente, considerando parâmetros de adsorção como (K_{oc}), e de persistência ($T_{1/2}$). Assim, compostos fortemente adsorvidos e de persistência forte (K_{oc} e $T_{1/2}$ altos), são facilmente retidos perto as superfície do solo, com probabilidade de serem transportados até um rio ou lago por escoamento superficial.

Compostos fracamente adsorvidos (K_{oc} fraco) mas persistentes ($T_{1/2}$ alto), tem a tendência à infiltração através do solo. Em termos de qualidade das águas, os agrotóxicos com valores intermediários de K_{oc} e $T_{1/2}$, podem ser considerados sem perigo, pois não são facilmente transportados por infiltração e são degradados com facilidade. Os compostos não persistentes ($T_{1/2}$ fraca), poderão contaminar as águas superficiais e subterrâneas, dependendo da ocorrência de fortes chuvas após uma aplicação. *De maneira geral, agrotóxicos de alta solubilidade, de tendência fraca à adsorção e de forte persistência, tem maior potencial de migrar até as águas.* Os Quadros 8, 9 e 10 sintetizam alguns aspectos discutidos.

Quadro 8 – Potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais

Persistência (dias)	Adsorção (K_{oc})	Potencial de contaminação das águas	
		Subterrâneas	Superficiais
Não persistente (<10)	Fraca-moderada ($10^2 - 10^4$)	Fraco	Fraco
Não persistente (<10)	Moderada-forte ($10^3 - 10^5$)	Fraco	Moderado
Moderadamente Persistente (30 a 90)	Moderada-forte ($10^3 - 10^5$)	Moderado	Moderado
Moderadamente Persistente (30 a 90)	Fraca-moderada ($10^2 - 10^4$)	Forte	Forte
Persistente (>90)	Moderada-forte ($10^3 - 10^5$)	Moderado	Forte
Moderadamente persistente a persistente (>30)	Fraca – forte ($10^2 - 10^5$)	Condições específicas do local que determinam os impactos	

Extraído de GICQUEL (1998).

Quadro 9 – Propriedades de alguns agrotóxicos e a probabilidade de transferência por escoamento superficial e infiltração

Nome	Adsorção Coef. Koc	Solubilidade (mg/l)	Meia-vida (dias)	Probabilidade de transferência por	
				Escoamento Superficial	Infiltração
Alachlor	170	240	15	média	média
Atrazine	100	33	60	média	forte
Carbaryl	200	114	10	média	Fraca
Carbofuran	22	351	50	fraca	Forte
Chlopyrifos	6070	2	30	forte	Fraca
Fonofos	532	13	45	Forte	média
Methyl parathion	5100	60	5	média	Fraca
Meolachlor	200	530	20	média	Média
Permethrin	86600	0,2	32	forte	Fraca
Terbufos	3000	5	5	média	fraca

Extraído de GICQUEL (1998).

- a- Valores de Koc > 1000 implicam um agrotóxico fortemente ligado ao solo.
 b- Valores < 1 mg/l indicam uma solubilidade fraca e uma tendência muito fraca à infiltração.
 c- Valores > 21 dias indicam uma persistência bastante grande para uma infiltração ou um escoamento superficial.

Quadro 10 – Potencial de contaminação das águas subterrâneas

Características do Agrotóxico	POTENCIAL DE RISCO	
	FRACO	FORTE
Solubilidade na água	Baixa	Alta
Adsorção no solo	Alta	Baixa
Persistência	Baixa	Alta
Características do Solo		
Textura	Argila fina	Areia grossa
Teores de matérias orgânicas	Altos	Baixos
Macroporos	Poucos, pequenos	Muitos, grandes
Profundidade da água subter.	Profundas (> 30 m)	Baixas (< 6 m)
Volume de água (chuva /irrigação)	Pequenos volumes com intervalos não frequentes	Grandes volumes com intervalos frequentes

Extraído de GICQUEL (1998).

3.3.5.3 Degradação dos agrotóxicos

A degradação dos agrotóxicos é geralmente benéfica (GICQUEL, 1998). Segundo a fonte citada, o processo de degradação pode levar de algumas horas até vários anos, e acontece geralmente por ação biológica, química e fotoquímica.

- Degradação biológica ou microbiológica » É a transformação dos agrotóxicos por fungos, bactérias ou outros organismos que utilizam o composto como fonte alimentar. Acontece geralmente no solo e depende de fatores como: temperatura, umidade, aeração, pH, quantidade de matéria orgânica e de agrotóxico;
- Degradação química » A hidrólise é o principal caminho. Acontece com o agrotóxico interagindo com a água. Como exemplo, os carbamatos sofrem

hidrólise dos grupos aminas em meio alcalino. A hidrólise depende portanto de fatores como: pH, umidade, força iônica, polaridade e solubilidade dos agrotóxicos;

- Fotólise » Degradação do agrotóxico pela luz que acontece na superfície do solo. Depende de fatores como: intensidade da luz, propriedades da área onde foi aplicado, método de aplicação e propriedades do agrotóxico.

3.3.6 Análise dos Agrotóxicos nas águas por Cromatografia Líquida

De acordo com GICQUEL (1998), a cromatografia pode ser entendida como uma técnica de separação físico-química dos compostos de uma mistura líquida, gasosa ou sólida. Os seguintes princípios são verificados na cromatografia:

- Distribuição dos compostos de uma mistura entre duas fases em contato íntimo: a fase estacionária e a fase móvel (ou eluente);
- Retenção seletiva e migração diferenciada dos compostos através da fase estacionária com a fase móvel, de acordo com a afinidade dos compostos para as duas fases;
- Coleta e Detecção dos diferentes compostos separados;
- Análise qualitativa e quantitativa com a utilização de compostos de referência chamados "padrão".

Os diferentes tipos de cromatografia são classificados de acordo com:

- A técnica (planar ou em coluna);
- A fase móvel (gasosa, líquida ou supercrítica);
- A fase estacionária (sólido ou líquido);
- Mecanismo de separação (físico, químico ou mecânico)

A classificação mais importante em cromatografia, segundo a fonte citada, baseia-se no mecanismo de separação, que pode ser por processos físicos, químicos ou mecânicos. Os seguintes mecanismos são identificados:

- Adsorção (cromatografia Sólido-Líquido)
- Partição (cromatografia Líquido-Líquido)
- Troca de íons (Cromatografia por troca iônica)
- Exclusão estérica (Cromatografia de "Permeação de Gel")
- Bioafinidade (Cromatografia de Bioafinidade)

Para fazer a análise dos agrotóxicos presentes nas águas, precisa-se em geral de 6 etapas que são:

- a)Extração – b)Purificação – c)Concentração – d)Separação – e)Identificação – e)Quantificação

A preparação da amostra engloba os itens a, b, c. A extração e concentração são necessárias, pois a poluição das águas pelos agrotóxicos geralmente atinge concentrações muito pequenas, para que as amostras possam ser analisadas diretamente com cromatografia. A extração deve ser feita o mais

rápido possível, e de preferência antes das 72 horas após a coleta, além de serem conservadas no escuro a 4°C.

Dentre os vários métodos de extração-concentração, o método Sólido Líquido (SPE – Solid Fase Extraction) apresenta muitas vantagens.

Princípio do método SPE: Um certo volume de amostra (500 a 1000 ml) previamente filtrada (filtro 0,45µm) para remover matéria em suspensão, é passada através de uma fase sólida (meio adsorvente). O soluto é fixado no adsorvente durante a passagem através dele. Em seguida é feita a dessorção do soluto com um pequeno volume de solvente orgânico. A relação entre o volume de amostra e o volume de solvente, permitirá determinar o fator de concentração da amostra.

Vantagens do método SPE: rapidez, melhor rendimento que a extração líquido líquido, utilização de menos solvente, nenhuma emulsão, automatização possível (On-line).

3.4 OZÔNIO

3.4.1 Considerações Gerais

A ação germicida do ozônio ficou evidenciada na França no final do século passado, onde por volta de 1898 começou a ser utilizado como desinfetante em Estações de Tratamento de Água. Desde então mais de mil estações de tratamento por toda a Europa adotaram esta prática. Desde o período em que o ozônio começou a ser utilizado na Europa, o conhecimento teórico de seus efeitos moleculares e o progresso tecnológico através da produção do ozônio tiveram considerável desenvolvimento. As técnicas de ozonização foram desenvolvidas mais significativamente nos últimos 30 anos, particularmente na França, Alemanha Ocidental e Suíça. Nos Estados Unidos o ozônio começou a ser empregado posteriormente e tem crescido muito nos últimos anos. Los Angeles possui uma das maiores instalações de geração de ozônio da América do Norte, com o objetivo de auxiliar no processo de coagulação e no controle dos precursores dos THM's. (Di Matteo, 1992).

No Japão, a utilização do ozônio em estações de tratamento de água também vem crescendo muito nos últimos anos, assim como na África, Alemanha e Canadá. Cronologicamente a história do ozônio pode ser resumida da seguinte forma:

1839 – O ozônio foi descoberto por C.F. Schönbein estudando a decomposição eletrolítica da água. Após duas décadas, aproximadamente, de sua descoberta, é que a configuração triatômica contendo apenas oxigênio ficou claramente identificada;

1857 – Werner Von Siemens identificou a possibilidade de gerar ozônio a partir de descargas elétricas em meio gasoso. Surgem as bases para geração industrial em grande escala;

1886 – Reconhecida a habilidade do ozônio como desinfetante;

1889 – O químico Francês Marius Paul Otto inicia estudos sobre o ozônio na Universidade de Sorbone – Paris;

1891 – Testes em escala piloto, em Martinikenfield (Alemanha), mostravam a efetivação do ozônio contra bactérias;

1893 – Pela primeira vez o ozônio foi usado em Estação de Tratamento de Água em Oudshoorn – Holanda;

1897 – Marius Paul Otto cria a primeira companhia especializada na construção e instalação de equipamentos de ozonização para tratamento de água, Compagnie Provençale de L`Ozone;

1898 – Utilização de ozônio em ETA`s em Paris / França;

1901– Utilização de ozônio em ETA`s em Wiesbaden / Alemanha;

1902– Utilização de ozônio em ETA`s em Paderborn / Alemanha;

1903– Utilização de ozônio em ETA`s em Niágara Falls / N. York;

1905 – Utilização de ozônio em ETA`s em Saint Petersburg (Leningrad) / URSS;

1906 – Utilização de ozônio em ETA`s em Nice / França;

1908 – Utilização de ozônio em ETA`s em Chartes / França;

1909 – Utilização de ozônio em ETA`s em Paris – St. Maur / França;

1910 – Utilização de ozônio em ETA`s em Madrid / Espanha;

1936 - Existiam cerca de 100 ETA`s usando ozônio na França e aproximadamente 40 em outras partes do mundo;

1960 – Efeitos do ozônio no processo de coagulação foi pela primeira vez explorado. Observações na Escócia e França constataram que em algumas câmaras a água sofria coagulação espontânea em contato com ozônio;

1964 a 1967 – Sistemas de tratamento de água foram construídos na França, Suíça e Alemanha, explorando as facilidades do ozônio como auxiliar da coagulação / floculação;

1990 – Cerca de 40 sistemas de tratamento de água nos Estados Unidos usavam ozônio, e 20 novos estavam sendo construídos ou projetados. Na França, mais de 700 sistemas usavam ozônio, dos quais 50 operavam a mais de 50 anos, e 250 tinham mais de 20 anos de uso; (Langlais, 1991)

O quadro 11 mostra alguns importantes sistemas de tratamento de água com utilização de ozônio e sua localização:

Quadro 11 - Alguns Sistemas de Tratamento de Água que utilizam ozônio

País	Cidade/Estado	Vazão m ³ /s	Aplicação do Ozônio	Observações
EUA	Portland / Maine	2,28	Pré-desinfecção	Água do Lago Sebago
EUA	Dallas / Texas	13,00	Pré-desinfecção / auxiliar a coagulação	ETA de Elm Fork
EUA	San Francisco / Califórnia	7,89	Pré-ozonização p/ auxiliar a coagulação	Filtração Direta
EUA	Los Angeles / Califórnia	26,30	Pré-ozonização (auxiliar a coagulação) e Pós-ozonização	Segunda maior ETA dos EUA usando ozônio
EUA	Central Lake County / Illinois	1,31	Pré-ozonização (auxiliar a coagulação) e Pós-ozonização	
EUA	Worcester / Massachusetts	2,19	Pré-ozonização (auxiliar a coagulação) e Pós-ozonização	Filtração Direta
Japão	Republic of Singapore	1,58	Pré-ozonização (auxiliar a coagulação)	ETA convencional
EUA	Henrico County / Virginia	1,53	Pré-ozonização , e ozonização intermediária	ETA convencional

Fonte: <http://WWW.epa.gov> – 1997.

No Brasil, o uso da tecnologia do ozônio começou em 1983, quando algumas estações de tratamento necessitaram de alternativas para os métodos convencionais de pré-cloração e pré-aeração de águas superficiais. A partir de 1985, através do setor industrial teve início um processo de aquisição de equipamentos e procedimentos laboratoriais, inclusive com instalação de unidades pilotos em campo. Foram realizados testes de pré-ozonização em estações de tratamento de água como a de Manaus (Rio Negro), no estado do Amazonas, e a do Baixo Cotia, na região metropolitana de São Paulo. Algumas indústrias como a Pirelli, localizadas em Campinas e Sumaré (SP), bem como a Cutrale, em Araraquara (SP), passaram a empregar a pré-ozonização em suas estações de tratamento de água. Indústrias de engarrafamento de água mineral começaram também a empregar o ozônio no controle bacteriológico das águas. (Di Matteo, 1992).

Em Santa Catarina o ozônio vem sendo utilizado ainda de forma bastante incipiente, estando restrito a aplicações industriais, notadamente para tratamento de efluentes têxteis, e também em hospitais, com a finalidade de inativação de patogênicos nos sistemas de tratamento de efluentes (Hospital Regional de São José – São José), e lavanderia (Hospital de Caridade – Florianópolis).

Entre os importantes processos químicos envolvidos no tratamento de água, pode-se identificar (1) a desinfecção, que previne as doenças de veiculação hídrica e, (2) a oxidação que promove a degradação e remoção de compostos indesejáveis, que podem ser tóxicos, ou que causam sabor e odor desagradáveis ou cor na água. As possibilidades do uso de oxidantes químicos no tratamento de águas de abastecimento, podem ser esquematicamente visualizados através da Figura 11.

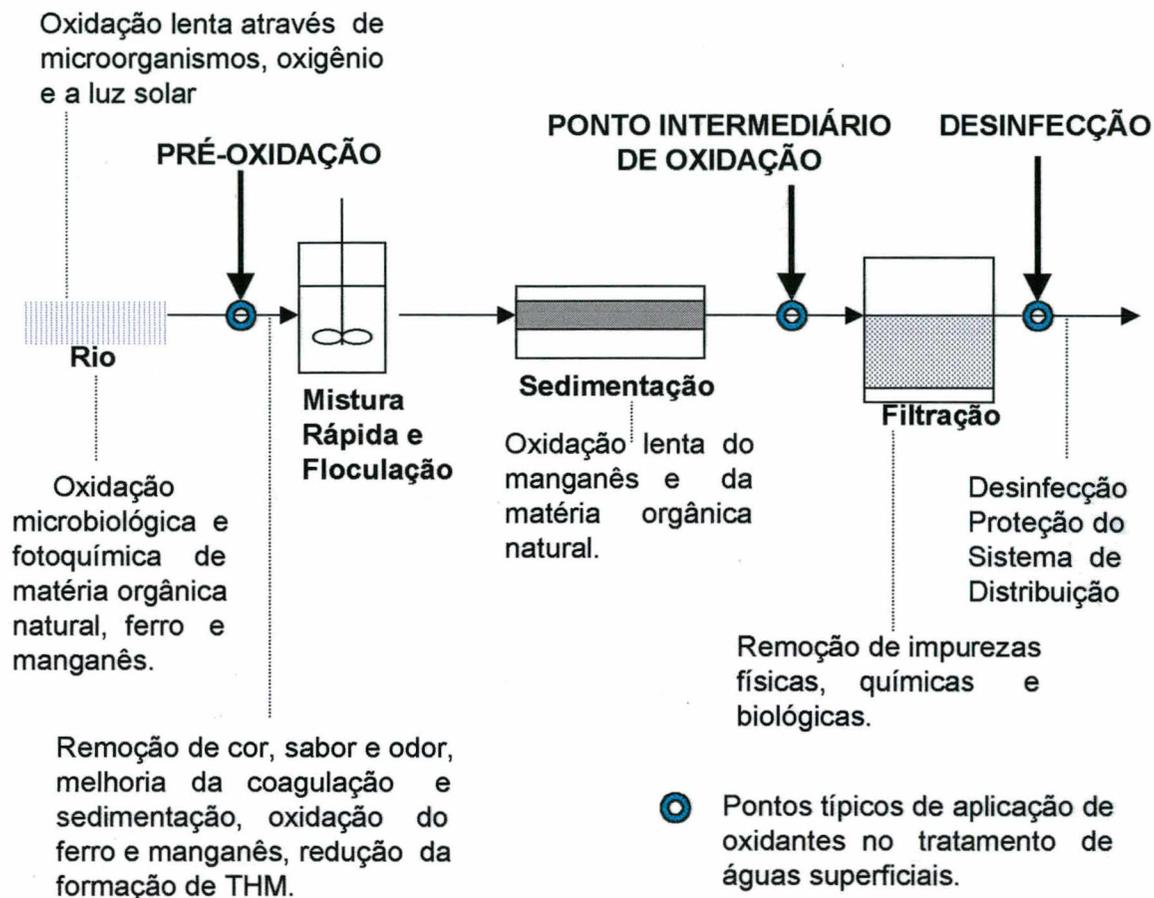


Figura 11 – Pontos de aplicacão de oxidantes químicos em tratamento de água

Na década de 70 foi observado que a adicão de cloro nas águas não trazia somente efeitos positivos. Através da reaçã do mesmo com a matéria orgânica, são formados subprodutos prejudiciais à saúde humana, especialmente compostos halogenados, tais como os trihalometanos. Este efeito negativo é intensificado pela qualidade declinante da água bruta, devido ao aumento dos volumes de esgotos domésticos e de águas residuárias industriais lançadas nos rios, e aos avanços tecnológicos que incluíram a produicão de mais compostos químicos, elementos estes que, invariavelmente aparecem nos afluentes às estações de tratamento de água. Testes efetuados com animais mostraram que muitos compostos halogenados orgânicos, resultantes da oxidacão com o cloro, apresentaram características mutagênicas ou até carcinogênicas. A ligacão entre a concentraicão de THM em água potável e a incidência de câncer, é sustentada por estudos epidemiológicos. (Di Matteo, 1992).

Muitos trabalhos tem sido realizados na investigacão de métodos alternativos para a substituicão do cloro livre para desinfecçã. O tratamento por cloraminas (combinaicão do cloro livre com amônia), surgiu como a alternativa mais popular para o processo de desinfecçã, pelo baixo potencial de produicão de THMs. No entanto as cloraminas são oxidantes fracos e necessitam de um auxiliar na pré-oxidacão. Oxidantes mais fortes como o dióxido de cloro e o ozônio, estão

sendo considerados como substitutos do cloro no início e na fase intermediária do tratamento de água.

Estudos feitos por SINGER (1994), face aos limites estabelecidos pela agência de proteção ambiental americana, EPA, com relação a THMs e Ácidos Haloacéticos (HAAs) na água potável, mostram que a formação de THM e HAA foi fortemente reduzida pela cloraminação apenas, ou pela pré-ozonização e pós-cloraminação, quando comparada com a cloração apenas, ou pré-ozonização seguida de pós-cloração. Estudos feitos por Georgeson et al, citado em Di Bernardo (1993), comprovam a influência da pré-ozonização na formação de THM, conforme mostra o Quadro 12. Segundo Singer, somente ácido acético mono e dihalogenados foram produzidos a partir da cloraminação, não tendo sido encontrado espécies trihalogenadas do referido ácido. Em contrapartida, como resultado da cloração, predominou a espécie trihalogenada na concentração total do HAA. O Quadro 13 ilustra os efeitos de vários oxidantes, onde percebe-se que o ozônio é um dos mais poderosos. Entre as desvantagens da utilização do dióxido de cloro, é conveniente ressaltar a possibilidade de formação de clorato e clorito, compostos que podem oxidar a hemoglobina, causando a metemoglobinemia. O uso excessivo de cloro na produção de dióxido de cloro pode favorecer a formação de THM. O ozônio, reconhecidamente, melhora as propriedades organolépticas da água, evita a formação de haloformas na etapa da pré-oxidação, mesmo em presença de substâncias precursoras. A substituição do cloro pelo ozônio na etapa de pré-oxidação aumenta a eficiência da clarificação da água, incluindo uma maior remoção do potencial orgânico e de THM. O ozônio pode aumentar a eficiência da coagulação reduzindo a dosagem de coagulante. Com relação à destruição de microrganismos patogênicos, segundo Jolley (citado em Di Matteo, 1992), o ozônio apresentou-se cerca de 20 vezes mais eficiente que o cloro na destruição da bactéria *E. coli*, 100 vezes mais na destruição do Polivírus 1, e 20 vezes mais eficiente que o cloro na destruição da *Entamoeba histolytica*. As eficiências citadas foram obtidas em função do tempo de contato para destruição, com dosagens e temperaturas similares.

Embora o cloro seja necessário para manter o residual desinfectante no sistema de distribuição, a dosagem de cloro e a quantidade de compostos clorados que representam riscos à saúde, são minimizados quando o ozônio é utilizado.

Quadro 12 – Potencial de Formação de THM após cloração do efluente produzido em diversos tipos de instalações pilotos

Tipo De Instalação Piloto	Potencial de formação de THM ($\mu\text{g/l}$)	
	Sem Pré-Ozonização	Com Pré-Ozonização
Pré-filtração com pedregulho	46	21
Filtração lenta em areia	31	12
Coluna de carvão ativado (CA)	20	9
Filtração lenta em areia e CA	24	10
Flotação	26	-

Extraído de Di Bernardo, 1993

Quadro 13 – Efeitos dos oxidantes em alguns elementos constituintes de águas superficiais

ELEMENTOS	OXIDANTE				
	AR	Cl ₂	ClO ₂	O ₃	KMnO ₄
FERRO	++	++	+++	+++	+
MANGANÊS	N	+	++	+++	+++
COR	-	+	+	++	N
SABOR E ODOR	-	+	+	+++	-
NH ₃	-	+	-	-	-
COT	-	+	+	+	+
SUBSTÂNCIAS REDUTORAS	-	++	++	++	+
BIODEGRADABILIDADE	N	-	-	++	N
DESINFECÇÃO	-	++	++	+++	N

N → Nenhum efeito - → Ruim + → Regular ++ → Bom +++ → Ótimo

Segundo Richard - em (Di Matteo, 1992).

3.4.2 Propriedades Químicas do Ozônio

O ozônio é um gás incolor parcialmente solúvel em água, ferve a -112°C à pressão atmosférica, possui odor pungente característico, e pode ser produzido a partir de descargas elétricas em meio gasoso. É um forte oxidante, com elevado poder contra germes e vírus, além de ser um potente branqueador.

O ozônio ataca o trato respiratório e é facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05 mg/l). A concentração no ar, considerada segura para o homem é da ordem de 0,1 mg/l por até 08:00 hs. de exposição.

Trata-se de uma forma molecular do oxigênio, pouco estável, cuja estrutura foi confirmada em 1872 como sendo um triângulo triatômico alotrópico. A configuração triangular da molécula de ozônio forma um ângulo de ligação de $116^{\circ}49'$ entre os três átomos de oxigênio, de acordo com estudos de microondas. A ressonância das estruturas das moléculas de ozônio são mostradas na figura 12.

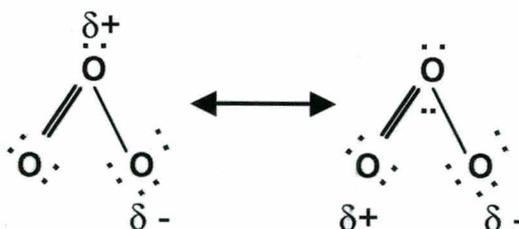
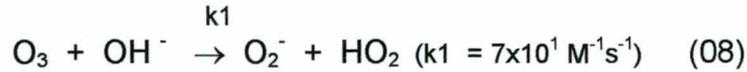


Figura 12 – Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio devido a ressonância magnética

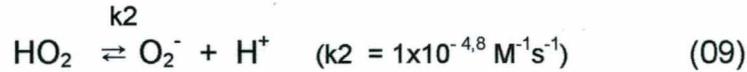
(Extraído de , Langlais, 1991)

O ozônio não pode ser armazenado nem transportado, devendo por isso ser gerado no próprio local. Temperaturas elevadas, radiação ultravioleta, ou a presença de agentes catalizadores podem acelerar o processo de decomposição do ozônio. (STUCKI, 1987).

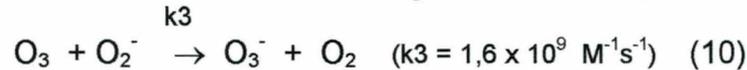
Em água pura, conforme Sens e Laplanche (1990), a decomposição do ozônio é iniciada pela reação entre o ozônio e íons OH^- :



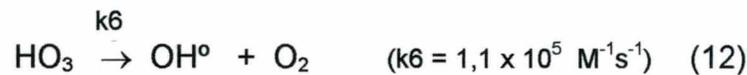
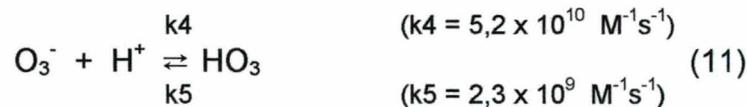
O superóxido aniônico O_2^- e o radical hidroperoxil HO_2 estão em equilíbrio ($\text{pK}_a = 4,8$), tal que:



Durante a propagação, o íon superóxido O_2^- transfere imediatamente um elétron ao O_3 , formando o ânion ozoneto e oxigênio molecular,



O ânion ozoneto (O_3^-) é protonado e, em seguida, decompõe-se a radical OH° , o qual poderá reagir com qualquer soluto, como mostrado a seguir:



A figura 13 mostra esquematicamente a decomposição do ozônio em água pura, como um mecanismo de cadeia cíclica.

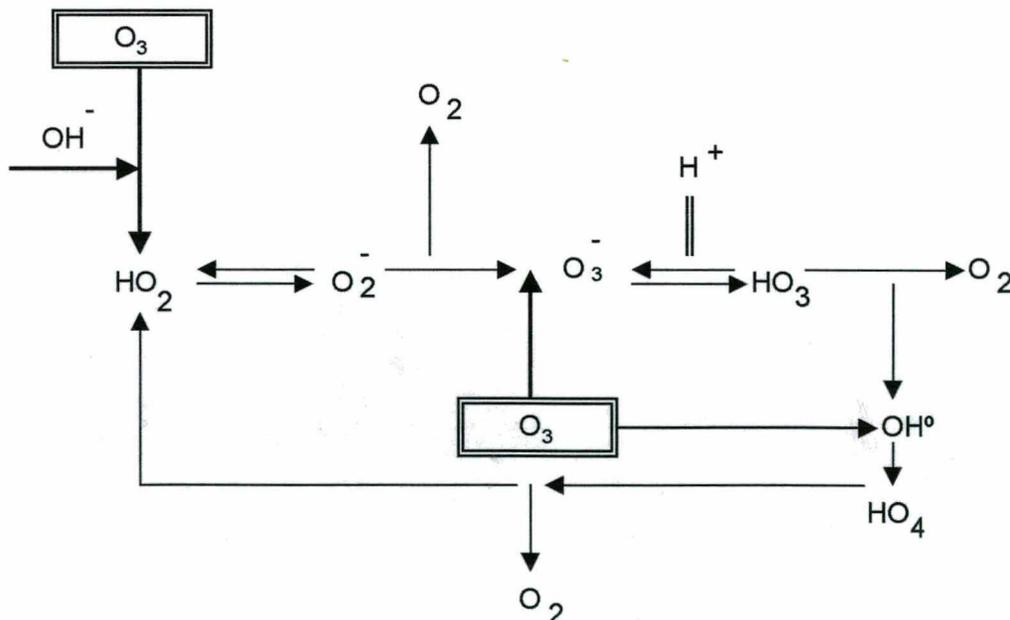


Figura 13 – Mecanismo de cadeia cíclica da decomposição do ozônio

Extraído de Sens e Laplanche, 1990.

O ozônio em meio aquoso pode reagir com uma série de compostos orgânicos e inorgânicos. Em concentrações relativamente baixas como $0,5 \text{ mg}/\ell$,

por exemplo, reage em aproximadamente 10 segundos com os seguintes compostos: sulfitos, nitrito, hidrocarbonetos olefínicos alifáticos, fenóis, hidrocarbonetos poliaromáticos, aminas orgânicas e sulfureto. Entretanto a reação é bastante lenta com algumas olefinas clorosubstituídas (solventes clorados). Benzeno, hidrocarbonetos saturados, ou tetracloroetileno, requerem alguns dias para serem significativamente oxidados pelo ozônio molecular.

Em águas contendo brometo, este reage primeiramente com o ozônio, sendo oxidado para hipobromato ou bromato, que pode destruir parte do ozônio num processo catalítico de reação em cadeia. A partir do hipobromato pode se formar o bromofórmio. Um parcela do ozônio contido em meio aquoso pode sofrer decomposição, que é iniciada freqüentemente pelo aumento do pH, e acelerada por muitos tipos de compostos, que podem atuar como promotores de um tipo de reação em cadeia. Esta reação pode entretanto ser inibida pelos carbonatos.

A meia vida do ozônio em meio aquoso varia de acordo com o tipo da água, sendo comum em águas para consumo humano, variar de 1 a 20 minutos. Do decaimento natural do ozônio pode se formar O_2 , gerando na presença de matéria orgânica, CO_2 , provocando depleção no pH. A decomposição do ozônio leva também a formação do radical OH° , muito mais reativo que O_3 , porém bastante consumido por substâncias húmicas e outras espécies orgânicas dissolvidas na água. O radical OH° pode ser reduzido pelos carbonatos e bicarbonatos, mas a fração resultante é ainda capaz de oxidar micropoluentes específicos, quando estes estão presentes na água, ainda que em concentrações relativamente baixas. Os efeitos químicos do processo de ozonização devem ser vistos considerando-se as etapas seguintes num sistema de tratamento de água, aspecto extremamente importante na otimização de todo o sistema. A Figura 14 representa esquematicamente o sistema de tratamento utilizado para o desenvolvimento deste trabalho.

Quando o ozônio está dissolvido na água, os seguintes mecanismos de reação podem ocorrer:

- reação direta com compostos dissolvidos;
- decomposição em oxidantes secundários altamente reativos (OH° , HO_2°);
- formação de oxidantes secundários adicionais, a partir da reação do ozônio com outros solutos. Exemplo: formação de $HOBr$ (bromo ativo) quando o ozônio oxida o íon bromato;
- subseqüentes reações destes oxidantes secundários com solutos (M).

As reações citadas podem ou não ocorrer simultaneamente, dependendo das condições da reação e da composição química das substâncias dissolvidas na água. A Figura 15 ilustra o descrito anteriormente.

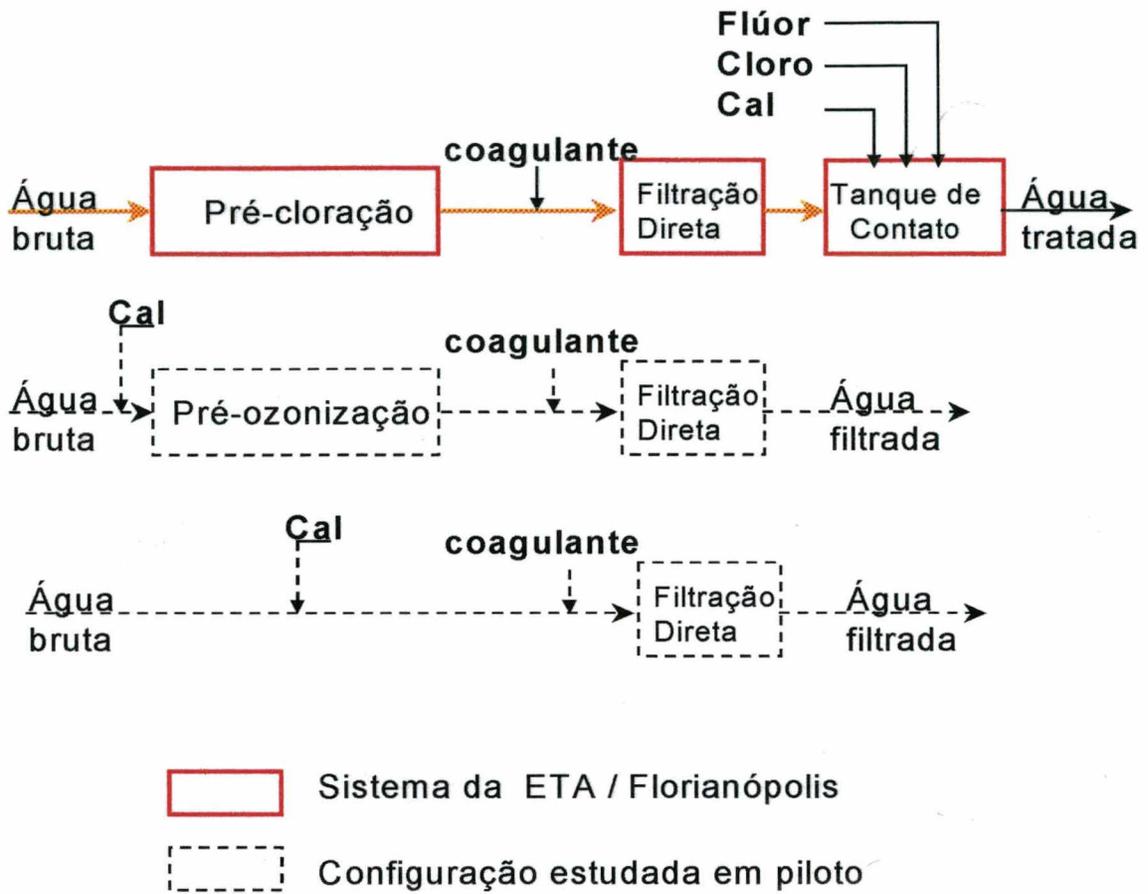


Figura 14 - Concepções básicas do Sistema de Tratamento de Água estudado

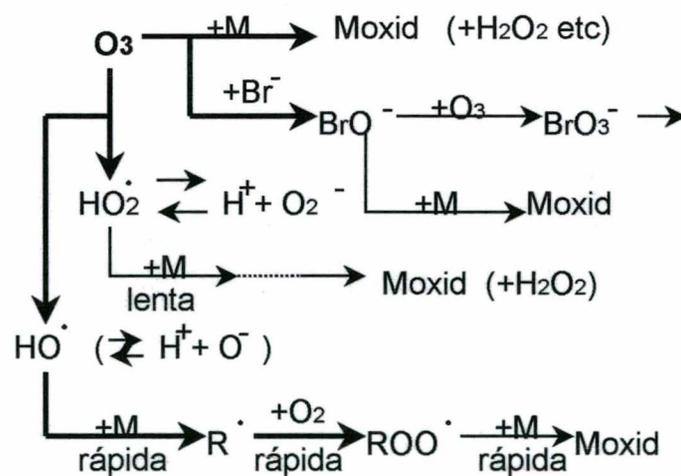


Figura 15 - Formas de reação do ozônio com solutos em meio aquoso

Extraído de STUCKI, 1987.

3.4.2.1 Reações diretas do ozônio com compostos dissolvidos

As reações do ozônio molecular diretamente com compostos dissolvidos são bastantes lentas e seletivas. Graças a este caráter seletivo, é que situações bem definidas, pequenas doses de ozônio produzem um grande efeito sobre determinadas etapas em sistemas de tratamento de água e efluentes. (STUCKI, 1987). De acordo com Di Bernardo, citado em Di Matteo (1992), apesar do elevado potencial de óxi-redução, o ozônio quando aplicado às águas de abastecimento, causa pequena redução da quantidade do carbono orgânico total. Uma das razões deste comportamento pode ser explicado pelo fato das moléculas dos compostos orgânicos reagirem pouco com o ozônio, onde ocorre a reação direta. O ozônio pode reagir diretamente para formar carbonilas.

A maioria das reações diretas do ozônio com compostos orgânicos são baseadas na divisão da dupla ligação do carbono-carbono, comportando-se como um dipolo, como um agente eletrofílico em aromáticos e, como um agente nucleofílico, na dupla ligação C = N. O ozônio como agente eletrofílico, tem a sua ação localizada nos sítios de alta densidade eletrônica, e os mais representativos exemplos são encontrados com compostos aromáticos, cuja ação ocorre por anel de hidroxilação. Levando em conta a natureza eletrofílica da reação, os grupos doadores de elétrons localizados no ciclo aromático causam significativa reatividade com orientação da hidroxila orto à posição para, o que ocorre com anilina e fenol. A hidroxilação é geralmente seguida pela abertura do ciclo aromático, levando à formação de aldeídos, acetonas e ácidos.

Como agente nucleofílico, na reação direta do ozônio, o ataque ocorre essencialmente nos sítios com déficit eletrônico. De acordo com STUCKI (1987), esquematicamente a reação direta pode ser escrita da seguinte forma:



A taxa de reação é de primeira ordem com relação a $[\text{O}_3]$ e $[\text{M}]$.

O decaimento da $[\text{M}]$ na presença de O_3 torna-se:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = K_m \cdot [\text{M}]^1 \cdot [\text{O}_3]^1 \quad (14)$$

Num reator de fluxo pistão a expressão anterior pode ser reescrita da seguinte forma:

$$-\ln \frac{[\text{M}]}{[\text{M}]_0} = K_m \cdot [\text{O}_3] \cdot t \quad (15)$$

A expressão acima mostra que a concentração do soluto $[\text{M}]$ declina exponencialmente com o tempo t , durante o qual uma dada concentração de ozônio $[\text{O}_3]$ está presente, nas seguintes condições:

- $[\text{O}_3]$ constante durante o tempo de processo;

- reator de fluxo pistão ou batelada;
- $[M]$ é uma espécie química individual, e não uma soma de parâmetros;
- K_m é a constante de decaimento da concentração $[M]$

A cinética de reação de alguns compostos com o ozônio tem sido estudada, e os valores da constante K_m variam de 10^{-3} a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Como exemplo, dois pesticidas: (segundo Langlais, 1991).



Como exemplos de compostos orgânicos que reagem bem com o ozônio molecular (STUCKI, 1987), pode-se considerar:

- Compostos Olefínicos (ácido oleico ou estireno), reagem em segundos;
- Hidrocarbonetos poliaromáticos (podem ser carcinogênicos), também reagem em segundos;
- Phenol reage em segundos. O anion phenolato reage 10 vezes mais rápido que o phenol não dissociado;

Os seguintes compostos apresentam pouca ou nenhuma reatividade com o ozônio molecular:

- Benzeno (tempo necessário para reagir > dias);
- Grupos Alquil Saturados não reagem;
- Perchloroetileno e trichloroetileno, contaminantes comuns de águas subterrâneas (reação muito lenta).

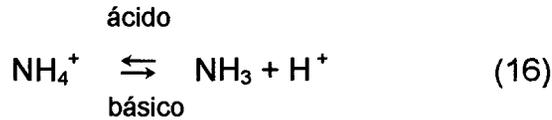
As reações diretas são altamente seletivas. Somente aqueles compostos contendo grupos funcionais que são facilmente atacados via ozônio eletrofílico, tornam-se oxidados. A reação direta não funciona para oxidar poluentes derivados de solventes como: alcanos, benzeno, ou compostos organoclorados.

Contudo, hidrocarbonetos poliaromáticos, compostos fenólicos, aminas livres (não protonadas), ou sulfitos, podem ser oxidados via reação direta.

Os produtos da ozonização de compostos orgânicos são, normalmente, espécies químicas mais polares (em geral ácidos), menos voláteis, menos lipofílicos, e tendem a ser também menos odorosos e menos tóxicos.

Dentre os compostos inorgânicos que reagem bem com o ozônio molecular, pode-se citar:

(HS^-) sulfureto – reage rapidamente e preferencialmente com O_3 formando sulfato, (HSO_3^-) sulfito, (NO_2^-) nitrito, (I^-) iodeto. O ozônio ataca somente a amônia livre ou não protonada (NH_3). A taxa aparente de reação com a amônia aumenta com o pH, mas mesmo para pH em torno de 9,0 a reatividade é baixa. O efeito do pH na dissociação da amônia pode ser representado pela seguinte expressão:



Nitrito é oxidado rapidamente mesmo na presença de outros solutos. O brometo presente em águas de poço, águas salobras, água mineral, cerca de 0,1 a 2,0 mg/ℓ, em presença de O₃ se transforma em bromato. Quanto mais brometo, mais bromato é formado pela ozonização. A propósito, o quadro 14 ilustra o descrito. Bromofórmio também é formado durante a ozonização, porém em menor quantidade do que quando se faz cloração de águas, e neste último caso conferem à água sabor que lembra uma "farmácia não ventilada" (STUCKI, 1987).

De acordo com Camel e Bermond (1998), devido ao potencial carcinogênico do bromato, a OMS – Organização Mundial da Saúde, fixou temporariamente a concentração máxima deste composto na água potável, em 25 µg/ℓ. Segundo Kruithof et al., 1997 (citados em Camel e Bermond 1998), a produção de bromato pode ser restringida com aplicação de ozônio combinado com peróxido de hidrogênio, para valores elevados na relação O₃/H₂O₂.

Quadro 14 - Quantidade de bromato formado pela ozonização

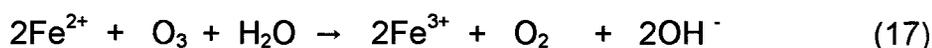
[Brometo] mg/ℓ	[O ₃] aplicado mg/ℓ	[Bromato] µg/ℓ	[COD] mg/ℓ
0,1	2,62	6	1,2
0,73	2,62	29	1,2

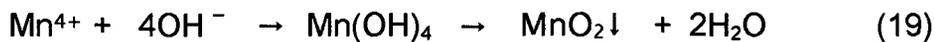
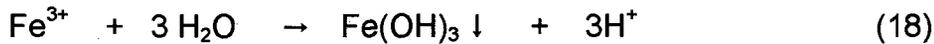
Fonte: NAJM, Issan N. and KRASNER, Stuart W. 1995.

Nebel (citado em Di Matteo, 1992), ressalta o elevado potencial de oxidação do ozônio, cerca de +2,09 V, e sua reatividade com quase todos os elementos da tabela periódica, exceto como o flúor, que possui potencial de oxidação mais elevado que o ozônio. O ozônio pode, no entanto, reagir com íons metálicos como cálcio e sódio, para formar ozonetos e óxidos.

O íon cloreto, em meio ácido, pode reagir com o ozônio para formar cloro, porém as reações são muito lentas e de baixas taxas de produção. O iodeto reage com o ozônio para formar o iodo, fato que serve de base para várias técnicas analíticas do ozônio quando se usa iodeto de potássio. Os íons metálicos alcalinos não são reativos com o ozônio, por possuírem apenas um estado de oxidação. Estes metais podem formar ozonetos iônicos cristalinos os quais contém o íon O₃⁻. Os metais classificados quimicamente como de transição, são oxidados pelo ozônio em seus mais altos estados de oxidação, os quais são geralmente menos solúveis em águas. Este método de remoção de íons metálicos é empregado comercialmente em muitas estações de tratamento de água, onde existe a necessidade da remoção de ferro e manganês a níveis muito baixos. Além destes, podem ser removidos pela oxidação por ozônio e filtração de águas poluídas, metais como níquel, chumbo e outros.

Dentre os metais, cujos mecanismos de reação com o ozônio são relativamente bem conhecidos, tem-se o ferro e o manganês, cujas reações são dadas a seguir:





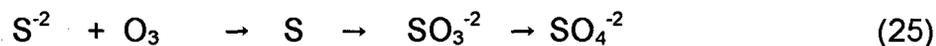
Com relação ao nitrogênio, podem ser citados os ânions nitrogenosos como, por exemplo, nitritos, cianetos, cianatos, tiocianatos e outros, que são oxidados pelo ozônio.



A oxidação do sulfito (SO_3^{2-}) e cianetos (CN^-) pelo ozônio, produzem:

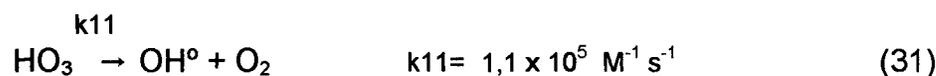
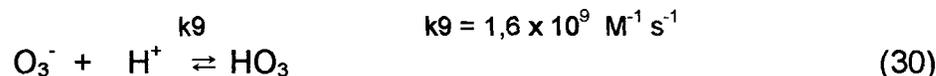
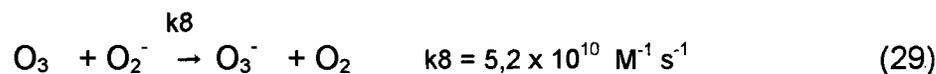
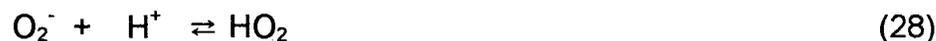
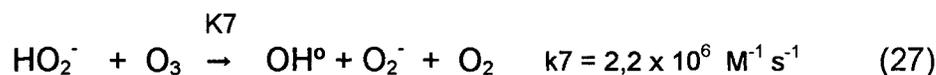
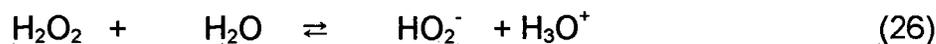


O íon sulfeto também pode ser facilmente oxidado a enxofre, sulfito e finalmente, sulfato:

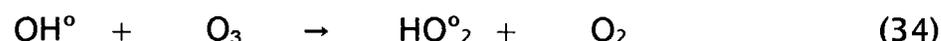
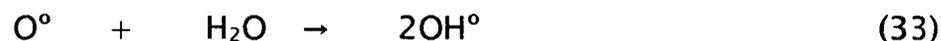


3.4.2.2 Oxidação pelo radical OH^\bullet

Quando as moléculas dos compostos orgânicos reagem com o ozônio, havendo a formação de outros compostos orgânicos mais estáveis, tem-se a reação indireta do ozônio. Enquanto a reação direta é altamente seletiva e relativamente lenta, a reação indireta através do radical OH^\bullet pode ocorrer facilmente e rapidamente com muitos compostos presentes na água. Sob condições de pH ácido ou neutro, o ozônio molecular dissolvido reage com materiais orgânicos. Em condições de pH alcalino, o ozônio decompõe-se primeiramente para formar radicais hidroxilas (OH^\bullet), os quais reagem rapidamente, e de forma menos seletiva com a maioria dos compostos orgânicos. (STUCKI, 1987; Langlais, et al. 1991). Segundo as mesmas fontes, a presença de peróxido de hidrogênio favorece as reações indiretas do ozônio. Hoigné (citado em Langlais, et al. 1991), identificou o ânion peróxido de hidrogênio (HO_2^-) como uma das espécies que podem iniciar o processo da cadeia cíclica, ilustrada na Figura 13. Conforme citado em Di Matteo (1992), o peróxido de hidrogênio aumenta a eficiência na remoção de substâncias orgânicas. As reações abaixo representam alguns exemplos:



Conforme citado em Langlais, et al. (1991), a molécula de ozônio pode sofrer fotólise pela radiação ultravioleta, (absorção máxima ocorre em 253,7 nm), tanto para o ozônio em meio gasoso como em meio aquoso. As espécies produzidas são altamente reativas possibilitando a oxidação de vários compostos orgânicos. Algumas destas reações são dadas abaixo:



Segundo Peyton e Glaze (citado em Langlais, et al., 1991), em meio aquoso, também é possível que ocorra a formação de Peróxido de Hidrogênio na presença de radiação ultravioleta, de acordo com a seguinte reação:



De acordo com Hoigné (citado em Di Matteo, 1992), os radicais hidroxilas reagem com íons carbonatos, íons bicarbonatos e outros, que consomem os radicais OH° , podendo desta maneira inibir as reações de oxidação de solutos orgânicos, através de reações de radicais livres e limitar a taxa de decomposição do ozônio na água. Para Glaze, citado na mesma fonte, a reação com os bicarbonatos se resume numa simples transferência de elétrons, conforme reação seguinte:



Conforme Hoigné (citado em STUCKI, 1987), em média, 50% do ozônio decomposto transforma-se em radical OH° . Em águas naturais, a maior parte dos radicais OH° reagem com bicarbonatos e solutos orgânicos não específicos, os quais agem como sequestrantes (Sens e Laplanche, 1990). Uma pequena fração de OH° reage com micropoluentes específicos, sendo estas reações mais rápidas quanto maior for a concentração do micropolvente, quanto mais limpa for a água, e quanto menor for a concentração de sequestrantes.

De acordo com Camel e Bermond (1998), num sistema que utiliza ozônio molecular ou oxidação radicalar através da combinação $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, a degradação de vários micropoluentes pode se descrever pela seguinte cinética:

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_{\text{O}_3}[\text{O}_3].[M] + k_{\text{OH}}[\text{OH}].[M] \quad (38)$$

onde: k_{O_3} e k_{OH} são as constantes cinéticas entre M e o ozônio molecular ou o radical OH° , respectivamente.

Enquanto os valores de k_{O_3} são geralmente da ordem de 5 a 100 / M.s, os valores de k_{OH} são várias vezes maior, na faixa de 10^7 a 10^{10} / M.s. Em consequência deste fato, freqüentemente o primeiro termo da equação 38 pode ser desprezado.

3.4.2.3 Reações do ozônio com alguns substratos

Pesticidas: De acordo com Langlais, et al.(1991), os compostos organoclorados apresentam fraca reatividade ou são incompletamente destruídos pelo ozônio através da oxidação direta. Como exemplos: *Aldrin* é transformado em *Dieldrin*, e *Heptachlor* é transformado em *Heptachlorepoxide*. Por outro lado a combinação do Ozônio / UV tem demonstrado boa eficiência na eliminação destes compostos. Yao e Haag, 1991 (citados em Camel e Bermond 1998), encontraram para Lindane, Endrin e Chlordane o valor da constante $k_{\text{O}_3} < 0,04$ / M.s., enquanto que para os mesmos compostos o valor de k_{OH} encontrado oscilou de 2,7 a 170×10^8 / M.s. Ainda segundo os mesmos autores, para o Methoxychlor o valor de k_{OH} encontrado foi 2×10^{10} /M.s.

Segundo Laplanche (citado em Langlais, et al. 1991), os organofosforados são bastante susceptíveis ao processo de oxidação direta pelo ozônio. As principais reações já constatadas são as seguintes:

- Oxidação da ligação P=S com formação de P=O;
- Ruptura da molécula em uma das ligações envolvendo o fósforo, produzindo simples ésteres ou ácido fosfórico.

De acordo com a fonte citada a cinética inicial de oxidação para o *Parathion* pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{d[\text{parathion}]}{dt} = k[\text{parathion}][\text{O}_3] \quad (39)$$

sendo: $k = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

O *Paraoxon* apresenta semelhante cinética de reação, diferindo apenas na constante $k = 50 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Para estes casos de baixa reatividade, a completa remoção do composto tóxico requer tempos de contato maiores com o ozônio, do que os normalmente usados para desinfecção. A figura 16 ilustra o decaimento do parathion quando submetido a ozonização. Richard, 1988 (citado em Di Matteo, 1992), ressalta que por meio de reação, o parathion é oxidado a paraoxon, que é rompido mais lentamente em outras substâncias de menor massa molecular. A ozonização deve ser contínua em suficientes níveis de dosagens e tempos de contato, até a destruição total do paraoxon, que é consideravelmente mais tóxico que o parathion.

Roche e Prados, 1995 (citados em Camel e Bermond, 1998), reportam eficiência na remoção do Malathion superior a 99%, e 91,2% de eficiência na remoção de methyl-parathion com ozonização em pH = 8,3. Recentemente, através da combinação $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, foi constatado eficiência superior a 95% na degradação do Monocrotophos em 20 minutos de ozonização (Ku e Wang, 1997 – citados em Camel e Bermond, 1998).

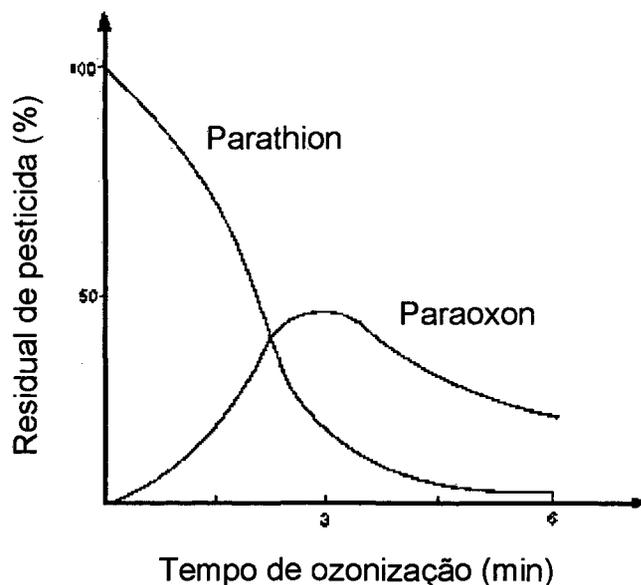


Figura 16 – Resultado de estudos em piloto da ozonização do Parathion: 3 mg/l O_3 e 80 $\mu\text{g/l}$ Parathion

Extraído de Langlais et al. 1991.

A atrazina é freqüentemente encontrada em águas destinadas ao consumo humano, pois os sistemas de tratamento ditos convencionais (coagulação química,

floculação, decantação, e filtração em filtros de areia, desinfecção com cloro), são inefetivos na sua remoção. A agência de proteção ambiental americana (USEPA), fixou o nível máximo de concentração em águas potáveis, em $3 \mu\text{g} / \ell$ (CRAIG, D.A and RANDTKE, S.J , 1992). Segundo os mesmos autores, testes de ozonização com atrazina forneceram os seguintes resultados: Concentração de atrazina na água a ser ozonizada = $5,6 \mu\text{g}/\ell$; remoção (conversão) de 40% para $1,5 \text{mg}/\ell$ de ozônio transferido, e remoção (conversão) de 70% para $5,0 \text{mg}/\ell$ de ozônio transferido.

Comparado com outros compostos nitrogenados heterocíclicos, as *triazinas* não são muito reativas com o ozônio molecular. $k_{\text{O}_3} = 7,9 / \text{M.s}$. (atrazina). Para o simazine $k_{\text{O}_3} = 11,9 / \text{M.s}$. (Legube et al., 1987b; Brambilla et al., 1995 – citados em Camel e Bermond, 1998).

De acordo com estudos feitos por Mason et al (1990), todos os carbamatos testados apresentaram excelente reatividade com o ozônio molecular. Os compostos utilizados foram: Aldicarb, Methomyl, Carbaryl, e Propoxur. Os dois últimos carbamatos (Carbaryl e Propoxur), não reagiram com cloro, e nenhum deles reagiram com dióxido de cloro. Os estudos de Mason et al (1990) apontaram o mecanismo *ataque eletrofilico*, como sendo a forma provável de ação do ozônio sobre os compostos citados. Os carbamatos Aldicarb e Methomyl reagem mais rápido com o ozônio, do que os carbamatos aromáticos. A figura 17 mostra a estrutura molecular dos carbamatos estudados. De acordo com David, C.C et al., 1991, a constante de reação com relação ao ozônio, para o carbofuran, é $k_{\text{O}_3} = 620 \pm 60 / \text{M.s}$. Conforme Langlais, et al. (1991), as concentrações de ozônio usualmente empregadas para remoção de pesticidas, variam de $3,0$ a $10,0 \text{mg O}_3 / \ell$. A relação Peróxido de Hidrogênio / Ozônio normalmente varia de $0,15$ a $0,6 \text{mg/mg}$, tendo sido reportado bons resultados para a relação $0,25 \text{mg p.h} / \text{mg Ozônio}$.

De acordo com Yao e Haag , 1991 (citados em Camel e Bermond, 1998), as seguintes taxas de reação do ozônio molecular com carbamatos foram constatadas: $k_{\text{O}_3} = 4,4 \times 10^4 / \text{M.s}$ (aldicarb), $k_{\text{O}_3} = 620 / \text{M.s}$ (oxamyl) . Para a reação radicalar com relação aos mesmos produtos Yao e Haag , 1992 (citados em Camel e Bermond, 1998), encontraram os seguintes valores: $k_{\text{OH}} = 8,1 \times 10^9 / \text{M.s}$ (aldicarb), $k_{\text{OH}} = 2 \times 10^9 / \text{M.s}$ (oxamyl).

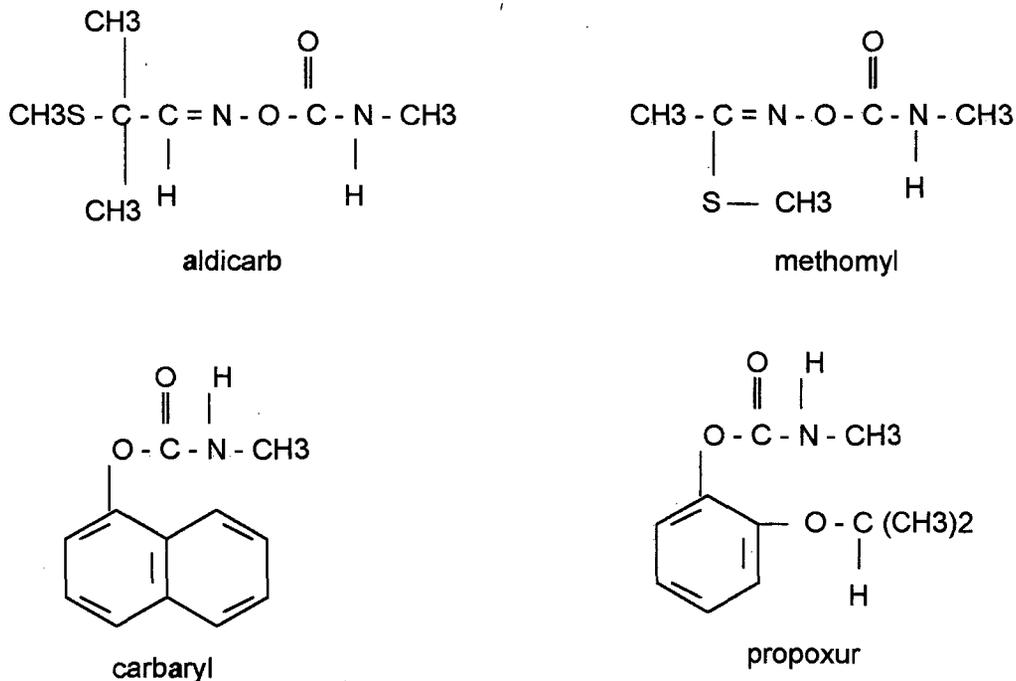


Figura 17 – Estrutura molecular de alguns carbamatos

Extraído de Mason et al , 1990

Substâncias Húmicas: A maioria dos constituintes orgânicos de águas naturais são um grupo de ácidos orgânicos polimerizados, chamados substâncias húmicas, as quais normalmente existem em grandes quantidades, podendo representar de 30 a 50% do Carbono Orgânico Dissolvido – COD. A composição média destas substâncias e suas principais propriedades físico-químicas são dadas a seguir:

Quadro 15 – Composição dos elementos de referência de substâncias húmicas aquáticas

Componente	%C	%H	%O	%N	%S	%P	Total	%ASH
Ácido Fúlvico	53,75	4,29	40,48	0,68	0,50	0,01	99,71	0,82
Ácido Húmico	54,22	4,14	39,00	1,21	0,82	0,01	99,40	3,19

Fonte: Langlais et al. 1991 (valores médios para quatro amostras)

Principais características físico-químicas das substâncias húmicas:

- Forte reatividade com halogêneos, gerando elevado consumo de cloro no tratamento de águas para consumo humano, e produção de vários compostos orgânicos halogenados, voláteis e não voláteis, alguns com propriedades fortemente mutagênica;
- Significante adsorbilidade em sólidos como carvão ativado e alumina, mas também em colóides minerais, podendo modificar o rendimento do processo de coagulação/floculação;
- Possível complexação com traços de metais, tornando-os mais solúveis e de difícil remoção, ou uma possível complexação com coagulantes metálicos, induzindo a precipitação da matéria húmica durante o processo de clarificação;
- Possibilidade de combinação com micropoluentes orgânicos, incluindo alguns pesticidas, tornando-os mais solúveis em águas naturais.

As reações do ozônio com substâncias húmicas parecem depender de uma série de fatores como: presença ou não de bicarbonatos, e seqüestrantes. Os bicarbonatos estabilizam o ozônio na água na presença de ácido fúlvico, afetando o consumo. Alguns estudos foram desenvolvidos e os resultados de consumo de ozônio são dados abaixo:

Quadro 16 – Consumo de Ozônio molecular em função da absorvância UV pelo ácido fúlvico aquático

Fonte de Ácido Fúlvico	* Consumo de Ozônio (mol O ₃ / mol C)	Absorvância UV inicial 270 nm. (UA / mol C)
Pinail (lago de floresta)	0,094	432
Moulin Papon (reservatório)	0,087	372
Villejean (reservatório)	0,064	308
Les Landes (lago)	0,055	264

* Consumo de ozônio molecular em reator batch. Tempo de ozonização = 5 minutos. [O₃]₀ / [C]₀ = 0,15 a 0,37 mol/mol; pH = 4,70; I = 10⁻³ (fosfato); t-butanol = 10⁻² M; 2°C. (Extraído de Langlais et al. 1991).

Quadro 17 – Redução da absorvância (UV 270 nm) pela ozonização de ácidos fúlvicos

Fonte de Ácido Fúlvico	SEM CARBONATOS		COM CARBONATOS (4 mM)	
	Dose de Ozônio mg O ₃ /mg C	UV (270nm) redução %	Dose de Ozônio mg O ₃ /mg C	UV (270nm) redução %
Pinail (lago)	0,36	25	0,42	32
Pinail (lago)	0,74	42	0,71	47
Pinail (lago)	0,88	52	0,91	57
Les Landes - lago	0,78	54	0,78	61

Ozonização em reator batch. Cocentração de ácido fúlvico = 5 mg/l; pH = 7,5; I = 10⁻² (fosfato ou carbonato-fosfato). (Extraído de Langlais et al. 1991).

Conforme descrito em Langlais et al. (1991), as principais conclusões com relação a interação ozônio/substâncias húmicas são as seguintes:

- Em pH neutro ou ácido, com ou sem radicais seqüestrantes, o consumo de ozônio pela concentração inicial de substâncias húmicas é constante, quando o incremento das concentrações iniciais também é constante;
- Para uma dada concentração inicial constante de ácido fúlvico, o consumo relativo de ozônio cresce muito significativamente, quando a dosagem inicial de ozônio é aumentada (em pH neutro e sem radicais seqüestrantes);
- A presença de íons bicarbonato (como radicais seqüestrantes) estabiliza o ozônio em solução contendo ácido fúlvico, com pH neutro, causando uma baixa taxa de consumo, comparado com resultados obtidos na ausência de bicarbonatos;
- Os dados de cinética obtidos mostram que a reação provavelmente ocorre em dois estágios: primeiramente pelo mecanismo de reação direta, e num segundo momento através do mecanismo radicalar;
- O consumo via reação direta é maior quando a absorvância UV por substâncias húmicas é alta. A ação do ozônio se dá em centros nucleofílicos

como por exemplo: núcleos aromáticos, sítios insaturados, e também em sítios que iniciam a formação de radicais durante a ozonização de sítios nucleofílicos, como por exemplo: ácidos orgânicos, e Peróxido de Hidrogênio;

- As reações radicalares podem ser iniciadas por certos sítios originalmente presentes nas substâncias húmicas, ou formados durante reações diretas e por íons hidróxidos.

Como resultados práticos da ação do ozônio sobre substâncias húmicas aquáticas, em solução com pH neutro tem-se:

- Fraco abatimento do Carbono Orgânico Total – COT;
- Forte redução na cor e absorbância UV;
- Fraca diminuição nas frações de elevado peso molecular aparente, e pequeno aumento nas frações de baixo peso molecular;
- Significante aumento das funções carboxil .

Como resultado da ozonização de matéria húmica tem sido relatado a formação de alguns subprodutos. Watts citado em Langalis, B et al (1991), aponta alguns subprodutos não voláteis de acordo com o tipo de substância húmica:

Ácido húmico » compostos aromáticos (ácidos, carbonil derivados, e compostos similares)

Ácido Fúlvico » compostos alifáticos (álcoois, ácidos, diácidos, alcanos lineares, aromáticos substituídos, e compostos similares)

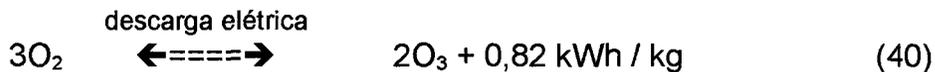
3.4.3 Produção de Ozônio

O ozônio é um gás instável, produzido através de descarga elétrica. Como é difícil o seu armazenamento e transporte, devido a sua rápida decomposição, ele é normalmente produzido próximo ao local de consumo. O ozônio pode ser gerado de diversas maneiras, sendo que a maioria delas requer que as ligações estáveis da molécula de oxigênio sejam divididas em dois átomos de oxigênio. Estes átomos reagem quase que imediatamente com a molécula do oxigênio para formar o ozônio.

Dentre os métodos existentes para produção do ozônio, podem-se citar a termólise do ozônio em plasma, em temperaturas acima de 2760°C seguido de resfriamento bruto em oxigênio líquido; a oxidação lenta do fósforo; a irradiação beta do oxigênio em reatores nucleares; as eletrólises de alta corrente em soluções de fosfato aquoso, produzindo em temperatura ambiente ozônio e oxigênio no gás anódico; oxidação do fósforo amarelo, presente no ar, a fósforo sesquióxido e produzindo uma pequena quantidade de ozônio; a irradiação ultravioleta do ar ou oxigênio e, descarga elétrica no interior da célula.

Somente os dois últimos processos (por irradiação ultravioleta e descarga elétrica – efeito corona), tem importância comercial. Geradores de ozônio por ultravioleta são usados na preservação de alimentos, em cervejarias e em dutos de condução de ar em hotéis e hospitais. Por produzirem baixas concentrações de ozônio, não são utilizados em tratamento de água, porque a eficiência de

transferência de ozônio do ar para a água é baixa, além da necessidade de se utilizar um grande volume de ar. São necessários cerca de 44 kW.h para gerar 1 kg de ozônio a partir do ar seco pela luz ultravioleta, sob baixas concentrações e altos fluxos de gás. Para maiores produções deve-se usar a tecnologia da descarga elétrica. Trata-se de uma descarga silenciosa que fornece aos elétrons energia cinética suficiente para dividir a dupla ligação do oxigênio-oxigênio no impacto com a molécula de oxigênio. Os dois átomos de oxigênio, produto desta colisão, reagem com outra molécula de oxigênio para formar o ozônio (citado em Di Matteo, 1992). Em 1857, Werner Von Siemens, citado na referência anterior mostrou que o ozônio é produzido a partir do oxigênio através da seguinte reação:



Um gerador típico deste processo, requer cerca de 16,5 kWh para produzir 1,0 kg de ozônio a partir do ar. Desde o século passado quando foi construído o primeiro ozonizador por Marius Otto, até os dias atuais, os equipamentos operam segundo os mesmos princípios. Basicamente o oxigênio é introduzido em uma célula, onde ocorre a descarga elétrica produzida por uma fonte de alta tensão. Esta descarga ocorre em uma abertura de dimensões características, entre dois eletrodos (um de alta tensão e outro aterrado), ocupado por duas substâncias dielétricas, uma o oxigênio, e a outra, vidro ou cerâmica (geralmente utilizada para limitar a descarga e evitar a formação do arco), conforme mostra esquematicamente a Figura 18.

Nebel (1981) citado em Di Matteo (1992), verificou que quanto mais alta a concentração de ozônio, maior é a sua taxa de destruição pelo átomo de oxigênio formado no aparelho gerador de ozônio, porém a velocidade de destruição é muito lenta. A concentração de ozônio deve ser limitada, de modo que a taxa de formação não se iguale a taxa de destruição. Na prática esta concentração é da ordem de 4 ou 8% da concentração do alimentador de ozônio em forma de ar ou oxigênio, respectivamente. Esse autor observou também que quando o ozônio é gerado pelo ar seco, os elétrons sofrem impactos com moléculas de nitrogênio, os quais produzem átomos de nitrogênio reativos.

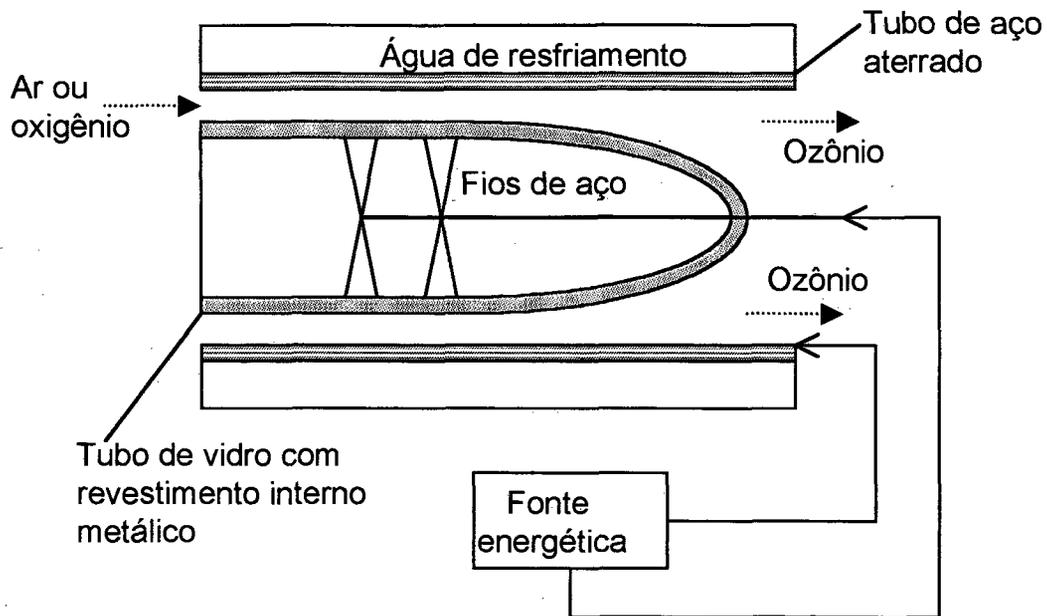
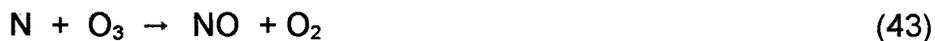


Figura 18 – Esquema de uma célula geradora de ozônio pelo efeito corona.

Extraído de STUCKI (1987).

A tripla ligação química do nitrogênio-nitrogênio é muito estável, não ocorrendo assim, muitas reações. O átomo de nitrogênio pode reagir com a molécula de oxigênio e formar mais átomos de oxigênio, os quais são também precursores da formação de ozônio. O nitrogênio também pode reagir com o ozônio para destruí-lo, porém esta reação não é importante.



Uma vez que a concentração de ozônio na mistura é muito menor que a de oxigênio, e a taxa de reação é menor ainda, o efeito resultante deste modelo de decomposição do ozônio é praticamente desprezível. A oxidação de NO pelo ozônio produz uma mistura de outros óxidos de nitrogênio, como por exemplo, NO_2 , NO_3 e N_2O_5 . Estas reações destroem o ozônio e os átomos de oxigênio.

O equipamento de geração de ozônio faz parte de uma instalação bem mais complexa, que depende do uso do oxigênio ou ar, a partir do qual o ozônio é produzido. A instalação de ozonização em uma ETA é composta de: Equipamento de preparação do gás alimentador; Gerador de ozônio; Dispositivo elétrico; Sistema de refrigeração de água; Câmara de contato; Eliminador do excesso de ozônio.

3.4.3.1 Equipamentos de preparação do gás alimentador

Quando a geração de ozônio é feita a partir do ar atmosférico, cuidados especiais devem ser tomados em qualquer tipo de gerador, visando minimizar a formação de óxidos de nitrogênio, e aumentar a eficiência do gerador. O ar deve estar livre de impurezas (partículas sólidas), e ser bem seco, contendo no máximo 25 mg/l de água. Para tanto o ar deve passar por sistemas de filtragem e de secagem. O ar atmosférico contém, normalmente, cerca de 5.000 a 10.000 mg/l de água. O ponto de orvalho deve estar próximo de -50°C . Uma mistura inadequada em termos dos aspectos citados, pode provocar sérios danos ao gerador, incluindo perda de rendimento, incrustação, corrosão, e em limites extremos, destruição dos dielétricos. Além dos aspectos citados, a pressão de alimentação deve ser adequada para garantir uma operação contínua com produção constante do gerador.

Existem dois sistemas usuais de preparação do ar : alta pressão, recomendado quando é utilizado o gerador tubular de ozônio (pressão de 5 a 7×10^5 Pa), e o de baixa pressão (≤ 1 a 2×10^5 Pa), recomendado para grandes instalações, onde a produção de ozônio é geralmente superior a 3 kg O_3 /hora.

Se a opção for pela utilização do oxigênio como gás alimentador, o mesmo pode ser fornecido em forma de gás (puro ou misturado com nitrogênio) ou como líquido. Se o oxigênio fornecido tiver pureza assegurada, cerca de 95% ou mais, e ponto de orvalho da ordem de -60°C , não há necessidade de instalações de pré-tratamento. O oxigênio líquido, no entanto, precisa passar antes por um vaporizador antes de seguir para o gerador. Devido ao alto custo do oxigênio, é conveniente em certos casos recorrer a recirculação após o mesmo ter passado pelo gerador. A produção de ozônio a partir do O_2 pode ser de 1,8 a 2,6 vezes maior que a produção a partir do ar atmosférico (Nebel-1981 citado em Di Matteo, 1992).

3.4.3.2 Geradores de Ozônio

Boa parte dos geradores de ozônio atualmente em operação, tem por base o projeto original de Welsbach: um tubo dielétrico de vidro, completamente fechado, metalizado internamente e conectado com a fonte energética por meio de aço inoxidável, precisamente centrado dentro de um tubo metálico aterrado. Na abertura existente entre os tubos flui o gás de alimentação. Quanto menor a abertura da descarga da corona, maior é a eficiência da energia. O gerador de ozônio industrial é composto por um certo número destes elementos.

Para dissipar o calor liberado durante a formação do ozônio, os eletrodos de aço inox, ligados em paralelo à fonte energética, são resfriados com água. Ozonizadores podem ser fabricados com dielétricos em forma de placas, ou em forma de tubos. A espessura do material dielétrico e sua constante dielétrica variam inversamente com a produção de ozônio. A figura 19 mostra esquematicamente um aparelho gerador de ozônio.

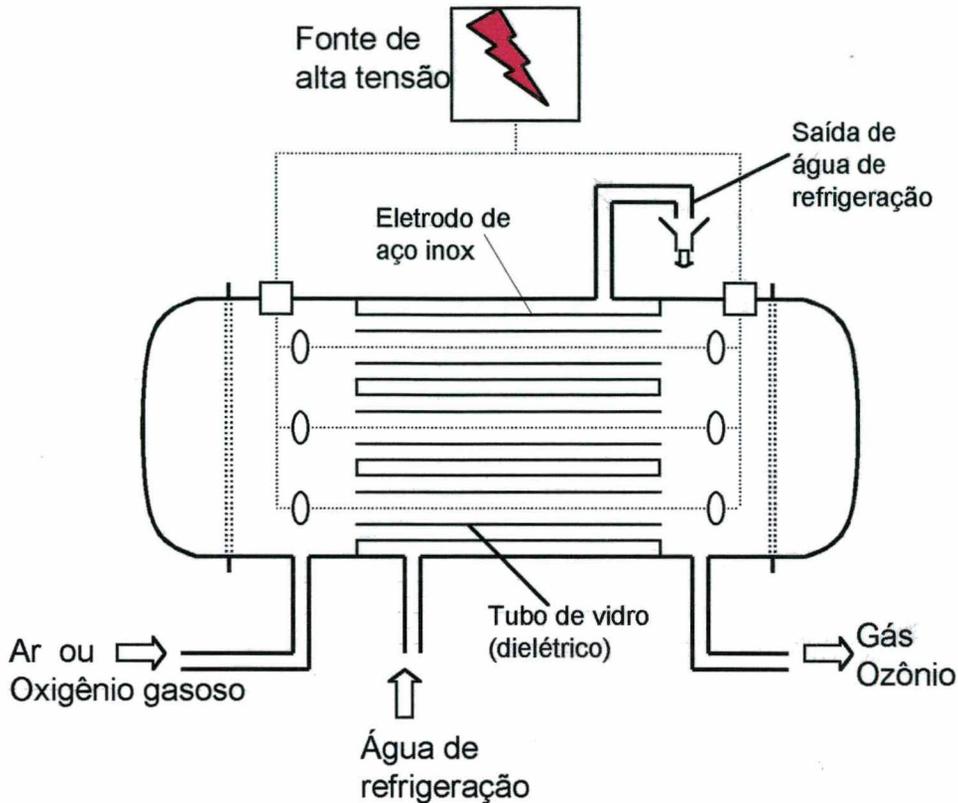


Figura 19 – Gerador de Ozônio.

Com base em Langlais et al. 1991.

3.4.3.3 Dispositivos elétricos

Os dispositivos elétricos produzem a fonte de energia para as diferentes unidades componentes de uma instalação de ozonização. Para cada gerador de ozônio, a energia é transformada em uma forma adequada de corrente, frequência e tensão. Nebel (1981), citado em Di Matteo (1992), sugere a utilização da corrente alternada quando o ozônio é gerado na descarga da corona, porque, se a corrente contínua for empregada, os elétrons poderão entrar no espaço da descarga ou do ar e progredir imediatamente para o eletrodo aterrado, onde poderão tornar-se inviáveis para a interação com as moléculas de oxigênio. Quando a corrente alternada é utilizada, o elétron vibra entre os dois eletrodos de acordo com a frequência da corrente. A produção de ozônio pode ser uma função direta da frequência aplicada ao eletrodo de alta tensão. Alguns geradores operam na faixa de 600 a 1000 Hz, enquanto outros apenas na faixa de 50 a 60 Hz. Segundo Masschelein (1988), também citado em Di Matteo (1992), a quantidade de ozônio gerada varia exponencialmente com a tensão aplicada no eletrodo, e normalmente fica compreendida entre 9.000 a 15.000 V. Ainda segundo Masschelein, não se deve operar o ozonizador na sua máxima potência e intensidade de corrente, e recomenda o limite de 80%, por medida de segurança, principalmente quando o ciclo de operação se aproxima do período de limpeza dos eletrodos.

3.4.3.4 Sistema de refrigeração

A maior porção da energia elétrica é consumida em forma de calor e uma insignificante quantia é utilizada como energia luminosa. O ozônio decompõe-se termicamente a oxigênio e, por esta razão, o gerador deve ser resfriado eficientemente, para evitar que opere a temperaturas elevadas. Quando o calor não é dissipado adequadamente, uma porção do ozônio gerado é destruído. A relação de queda de ozônio em função da temperatura é mostrada na figura 20.

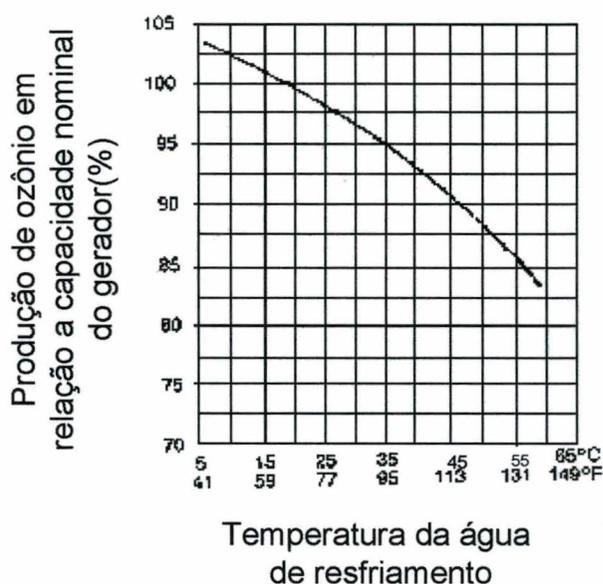


Figura 20 – Efeito típico da refrigeração na eficiência da geração de ozônio

Extraído de Langlais et al. 1991.

A temperatura do gás no interior do aparelho não deve exceder 30°C e, em condições extremas 45°C por um curto período de tempo. A água de resfriamento deve estar abaixo de 25°C. A água de refrigeração deve ser tratada, ter baixos teores de sólidos e cloro para evitar corrosão, especialmente se é reutilizada (circuito fechado). A água de refrigeração também é utilizada nos equipamentos de preparação de ar (trocador primário de calor, compressor). Masschelein, 1988 (citado em Di Matteo, 1992).

3.4.3.5 Instrumentação

Os instrumentos utilizados na operação de um sistema de ozonização são: termômetros, manômetros, medidores de vazão do gás de alimentação do gerador, medidores de vazão de água de refrigeração, indicador de tensão e frequência elétrica, higrômetro, medidores de concentração do gás antes e após a câmara de contato. (Schulhof e Smith, citados em Di Matteo, 1992). O sistema pode também

ser equipado com unidade de medição da concentração de ozônio dissolvido em meio aquoso. A medição de vazão pode ser feita tanto através de rotâmetros, como através de contadores de volume de gás, sendo que estes últimos tem a vantagem de permitirem totalizar volumes. Embora as medições de concentrações de ozônio possam ser feitas por instrumentos, estes precisam ser calibrados com uma certa frequência, o que requer uma série de equipamentos de laboratório, dentre eles, cronômetro e frascos lavadores de gás.

3.4.3.6 Destruição do excesso de ozônio

O gás proveniente da câmara de contato contém ainda uma pequena quantidade de ozônio, que não pode ser lançado à atmosfera por ser prejudicial, mesmo em baixas concentrações, pois é um gás tóxico e, portanto, deve ser decomposto, antes de seu lançamento no meio ambiente. A eliminação pode ser realizada através de: decomposição catalítica; decomposição em solução aquosa contendo NaOH e Na₂SO₃; diluição; tratamento por carvão ativado, destruição térmica. Nas unidades destruidoras de ozônio pelo processo térmico, a temperatura do gás pode atingir 980°C, e neste caso a decomposição do ozônio corre em frações de segundos. (Di Matteo, 1992).

3.4.4 Transferência de Ozônio

A transferência do ozônio para a água segundo Gould e Ulirsch (citados em Di Matteo, 1992), é usualmente baseada em processos heterogêneos, que envolvem transferência de massa do ozônio por meio de bolhas, através da interface gás/líquido para a água. De acordo com Langlais (1991), a concentração de saturação do ozônio na água pode ser expressa em termos da sua solubilidade, que depende de fatores como: temperatura, pressão, concentração de ozônio na fase gasosa, e características físico-químicas da água. Quando o ozônio está dissolvido na água, obedece a Lei de Henry, segundo a qual, a concentração de saturação é proporcional a pressão parcial do ozônio a uma dada temperatura. A equação 44 representa esta condição de equilíbrio.

$$Y \cdot P = H \cdot X \quad (44)$$

Y : fração molar do ozônio na fase gasosa (mol O₃ / mol de gás), P : pressão do gás aplicado (atm), H : constante de Henry (atm/fração molar), e X : fração molar do gás na fase líquida.

Dentre os fatores que influenciam a constante de Henry, os considerados mais importantes são: temperatura, pH, e força iônica. As expressões seguintes representam estas relações.

$$H = 3,84 \times 10^{-7} \cdot [\text{OH}]^{0,035} \exp(-2428 / T) \quad (45)$$

[OH⁻] : concentração do íon hidroxila, T : temperatura da água (K) – Expressão válida para valores de pH de 0,65 a 10,2 e temperaturas de 3,5 a 60°C.

É importante ressaltar que a estabilidade do ozônio na água, diminui com o aumento do pH, interferindo na solubilidade do ozônio molecular.

$$\ln H = 12,19 - 2297 / T + 2,659 \cdot I - 688(I / T) \quad (46)$$

I : força iônica (mol/l)

Segundo Langlais (1991), para águas com Sólidos Totais Dissolvidos STD < 1000 mg/l, o efeito da força iônica na solubilidade do ozônio não é significativo.

Quederni et al, 1987 (citados em Langlais, 1991), propuseram as seguintes expressões para determinação da constante de Henry, válidas para pH = 2 e pH = 7, e para temperaturas de 20 a 50°C.

$$\text{pH } 2 : \ln H = 20,7 - 3547 / T \quad (47)$$

$$\text{PH } 7 : \ln H = 18,1 - 2876 / T \quad (48)$$

A figura 21 sintetiza uma série de determinações da solubilidade do ozônio na água (So), em função da temperatura.

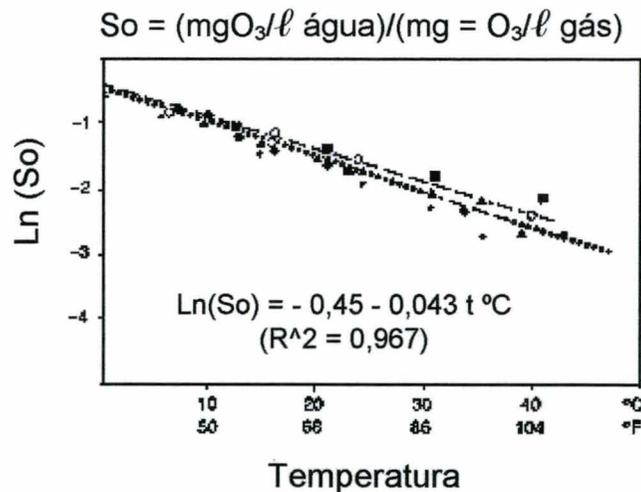


Figura 21 – Solubilidade do ozônio na água

Extraído de Langlais et al. 1991.

A transferência do ozônio para a água inicia com a dispersão do gás na fase líquida, em forma de pequenas bolhas. Posteriormente o ozônio é incorporado à massa líquida através da interface gás-líquido, fenômeno que pode ser descrito pela teoria do duplo filme. A figura 22 representa esquematicamente o descrito.

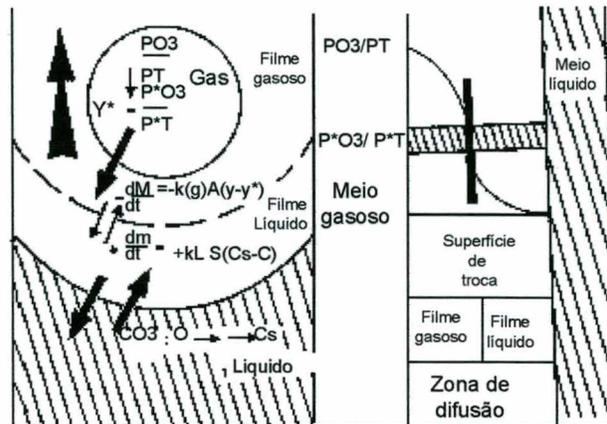


Figura 22 – Esquema de transferência do ozônio para a água – Duplo Filme

Extraído de Langlais et al. 1991.

Desconsiderando inicialmente as reações que possam ocorrer com o ozônio, a sua transferência para a água, de acordo com a teoria do duplo filme, pode ser dada pela seguinte expressão:

$$\left(\frac{dC}{dt} \right) = K_L \cdot S (C_s - C) \quad (49)$$

dC/dt : taxa de transferência de massa para a fase líquida, K_L : coeficiente de transferência específica (m/s), C_s : concentração de ozônio no filme líquido (g/m^3), C : concentração de ozônio na fase líquida (g/m^3), S : área específica de troca (m^2/m^3).

Segundo esta teoria, a resistência na transferência de massa na fase gasosa é praticamente desprezível. A única resistência que pode ser encontrada durante a absorção do gás no líquido, é no filme líquido. (Laplanche et al, 1989 citado em Di Matteo, 1992).

O termo $(C_s - C)$, denominado Força Motriz de transferência de massa, representa um gradiente de concentração do gás no filme líquido. A área específica de troca S , depende de fatores como: agitação, pressão, e volume de massa líquida. Segundo Klein (citado em STUCKI, 1987), os seguintes fatores contribuem para obtenção de elevadas taxas de transferência do ozônio para a água: Concentrações elevadas de ozônio no gás afluente (feed gas); grande área de interface (isto é, bolhas pequenas); alta pressão; e pequena quantidade de ozônio na fase líquida.

Levando em conta as cinéticas de reações do ozônio, sua interação com a matéria dissolvida, temperatura e pH da água, segundo Klein (citado em STUCKI, 1987), a equação 49 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right) = K_L \cdot S (C_s - C) - K_o C \cdot [OH^-] - \sum_i K_i \cdot C \cdot [M_i] \quad (50)$$

K_o : taxa de decomposição do ozônio ($M^{-1}.s^{-1}$); K_i : taxa de reação do substrato M_i com o ozônio ($M^{-1}.s^{-1}$).

Conforme descrito em Langlais et al. (1991), a difusão do ozônio molecular na água obedece a lei de Fick. À temperatura de 20°C e pressão de uma atmosfera, a constante de difusão é $DO_3 = 1,74 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, e pode ser corrigida para diferentes condições físicas de acordo com a seguinte relação proposta por Nerst-Einstein:

$$[(DO_3 \cdot \mu) / T] = \text{constante} \quad (51)$$

DO_3 : constante de difusão; μ : coeficiente de viscosidade dinâmica da água ($\text{kg} \cdot \text{s}/\text{m}^2$); T = temperatura da água (K)

O coeficiente de transferência específica, K_L , sugerido para o ozônio, é da ordem de 2 a $3 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. Entretanto, considerando um reator estático, tipo coluna, através do qual o ozônio é borbulhado, a seguinte equação simplificada pode ser aplicada (Masschelein, 1982 citado em Langlais et al. 1991).

$$K_L = 1,13 \sqrt{DO_3 \cdot U_{sg} / db} \quad (52)$$

U_{sg} : velocidade superficial do gás ($U_{sg} = Q_g / A = \text{vazão do gás (NPT)} / \text{área superficial do reator} = \text{m/s}$); db : diâmetro das bolhas de gás (m).

Segundo Hughmark (citado em Langlais, 1991), se as bolhas estão em movimento livre e não coalescentes, o valor de U_{sg} pode ser estimado pela relação seguinte:

$$U_{sg} = (T_d \cdot h) / (C_g \cdot t) \quad (53)$$

T_d : Dose de tratamento (g/m^3); h : altura da coluna líquida (m); C_g = concentração de ozônio no gás afluente (feed-gas) (g/m^3); t = tempo de detenção da água no reator (s).

A dose de tratamento T_d é definida pela seguinte expressão:

$$T_d = (Q_g \cdot C_g) / Q_a \quad (54)$$

Q_g : vazão do gás (l/h NTP); Q_a : vazão da água (l/h)

Laplanche et al. 1989 e Masschelein, 1988 (citados em Di Matteo, 1992), evidenciam que as câmaras com difusores que dispersam o gás em forma de bolhas são os sistemas de contato mais amplamente usados para ozonização, especialmente para tratamento de água. A mistura do gás na água é realizada por difusores porosos ou tubos sinterizados, acoplados no fundo da câmara. Ainda conforme a última fonte citada, a transferência do ozônio depende da turbulência entre as fases gasosa e líquida, do número e tamanho das bolhas e da área de transferência interfacial entre as duas fases dos fluidos.

Os difusores devem produzir bolhas com diâmetro da ordem de 3 a 5mm, o que é conseguido com difusores porosos com vazios intergranulares de tamanhos compreendidos entre 50 a 100 μ m. As bolhas maiores são caracterizadas por áreas menores entre o gás e a água, tornando a eficiência menor. O tempo de contato entre as bolhas e a água também influi na eficiência do processo de transferência. Quanto mais lenta for a ascensão das bolhas no meio líquido, maior o tempo de contato. A relação entre o diâmetro da bolha e a velocidade de ascensão é mostrada na Figura 23.

O gradiente de velocidade médio na seção de injeção de ozônio na câmara, deve estar compreendido entre 100 a 200 s^{-1} , enquanto que em zonas onde há formação de bolhas, o gradiente de velocidade deve ser maior, no intervalo de 8.000 a 10.000 s^{-1} . Como as bolhas sobem na água com velocidade de 20 a 30 cm/s, as concentrações do ozônio na fase gasosa, bem como a dos compostos orgânicos, são alteradas ao longo da câmara de contato.

O volume da câmara deve ser suficiente para evitar que as bolhas borbulhem excessivamente próximas umas das outras. Quanto menor a relação volume de gás / volume de líquido, mais dispersa será a distribuição do gás, que em geral, varia entre 5 a 10 m^3 de gás / 100 m^3 de líquido. É recomendável que a altura das câmaras de contato fique compreendida entre 3,5 a 5,5m. Alturas maiores não são interessantes economicamente.

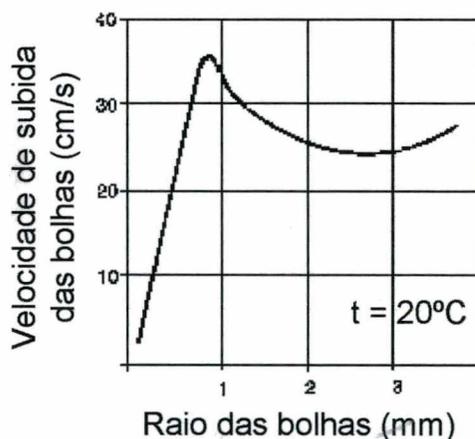


Figura 23 – Velocidade ascensional das bolhas em função de suas dimensões

Extraído de Langlais et al. 1991.

Embora as câmaras de contato com borbulhamento sejam muito difundidas, outros dispositivos tem sido empregado com muita eficiência, como é o caso dos misturadores estáticos.

3.4.4.1 Câmara de Contato

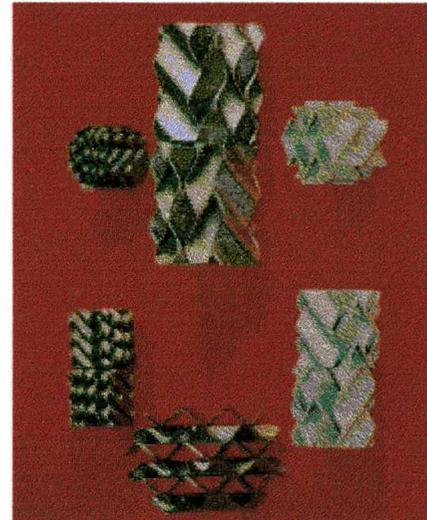
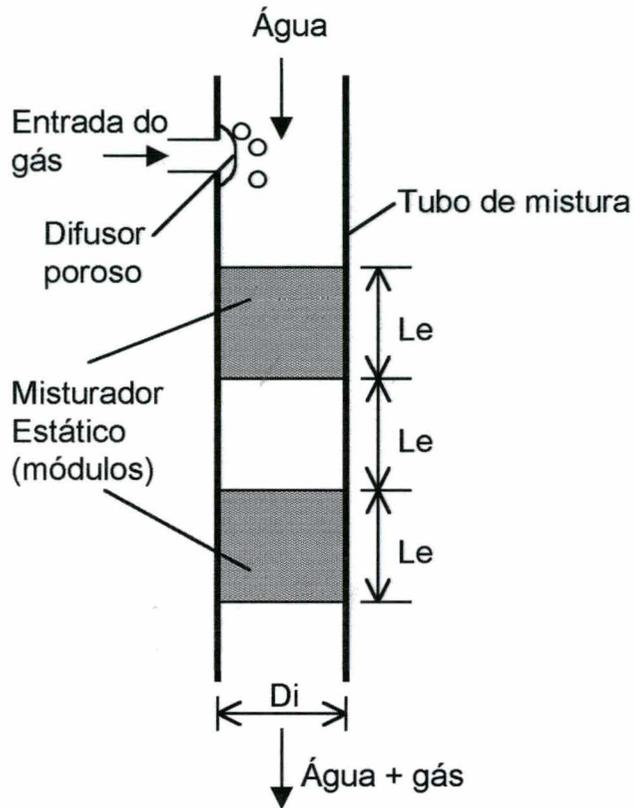
Existe uma grande variedade de câmaras utilizadas para introduzir o ozônio na água, tais como câmara difusora de ar contra-corrente, câmara de mistura com difusores, misturadores estáticos em linha, e outras. As câmaras devem ser projetadas para realizarem uma alta eficiência de transferência de ozônio. As câmaras devem ser construídas de modo a evitar curto-circuitos e conseqüentemente propiciar tempo de contato adequado. A dispersão do gás na água pode ser feita por bocais, placas porosas e turbinas para mistura.

Se a transferência do ozônio para a água for através de bolhas emanadas de difusores, as variáveis mais importantes que afetam a transferência são: altura da coluna líquida sobre os difusores, diâmetro das bolhas, e temperatura da água (Di Matteo, 1992). Segundo a fonte citada neste parágrafo, a composição química da água pode ser também um fator significativo na determinação do desempenho global da câmara, porque vários constituintes orgânicos e inorgânicos competem com o ozônio, acelerando ou impedindo a decomposição do mesmo, afetando as características de transferência de massa.

Misturador Estático:

De acordo com Laplanche (1995), os misturadores estáticos proporcionam uma ótima transferência do gás para a água (80 a 85%), num tempo de contato muito reduzido (1 a 2 segundos). Estes dispositivos são normalmente confeccionados em aço inoxidável, em módulos, que são dispostos verticalmente em série no interior de uma tubulação. Cada módulo é composto por uma série de chapas onduladas, soldadas perpendicularmente, uma em relação a outra. A água flui através dos módulos, no sentido descendente, enquanto o gás ozônio, injetado em linha, a montante dos módulos, é arrastado pela água enquanto tenta fluir em sentido contrário.

A dispersão do gás na água, acontece num primeiro momento, em forma de pequenas bolhas, e pode ser otimizado com a utilização de difusores, de modo que a água ao passar tangencialmente pela superfície dos mesmos, carregue as bolhas ainda pequenas, favorecendo a posterior transferência para a água. Segundo Changeart (1992) (citado em Laplanche, 1995), para obter bons resultados na transferência deve-se observar a relação entre vazão do gás e vazão da água, de modo que $Q_g / Q_a \leq 0,15$. A água deve fluir com velocidade mínima da ordem de 23 cm/s. Após passar pelo misturador estático, a água segue para um tanque de contato, cujo volume irá depender de fatores como: concentração de ozônio transferido para a água e estágio do tratamento. A Figura 24 ilustra uma configuração típica de instalação de um misturador estático.



Misturador estático - Módulos em várias posições

Figura 24 – Misturador Estático – Forma e disposição dos módulos (Modelo SÜLZER – SMV)

O número de módulos a ser utilizado depende das características de cada misturador e do efeito desejado, podendo-se adotar de 3 a 6 ou mais módulos. A eficiência da mistura, segundo Laplanche(1995), é devida à elevada área de troca proporcionada por este dispositivo. Os módulos são dispostos no interior de um tubo de mistura com diâmetro interno D_i , com um giro de 90° em relação ao módulo anterior, permitindo que ao passar por dentro dos mesmos, a água realize movimentos helicoidais, desta forma, veias líquidas são unidas e separadas sucessivamente. Entre um módulo e outro deve haver um espaço livre L_e , correspondente ao comprimento do próprio módulo. Independentemente do tipo de dispositivo escolhido para transferência do gás para a fase líquida, a eficácia repousa sobre três parâmetros essenciais que são:

k_L	»coeficiente de transferência específica
S	»área específica de troca
$(C_s - C)$	»gradiente de transferência

O Quadro 18 mostra algumas características consideradas relevantes para diferentes tipos de contactores, segundo Charpentier, 1981; Trambouze et al, 1984; Martin e Laffort, 1991 (citados em Laplanche, 1995).

Quadro 18 – Algumas características de dispositivos de transferência gás / líquido

CONTACTOR	$k_L S$ $10^{-2} (s^{-1})$	k_L $10^{-4} (m/s)$	S (m^2/m^3)	*TIPO DE ESCOAMENTO	Potência volúmetrica requerida (kw/m^3)
Coluna de bolhas	0,5 - 20	1 - 5	100 - 500	L: pistão –dispersão G: pistão	0,01 - 1
Colunas à garnissage	0,05 - 2	0,5 - 5	50 - 350	L: pistão G: pistão	0,01 - 0,2
Colunas à plateaux	1 - 5	0,5 - 1	25 - 100	L: pistão intermed. G: pistão	0,01 - 0,2
Reator com agitador mecânico	0,3 - 80	0,3 - 4	200 - 2×10^3	L: mistura integral G: pistão intermed.	0,5 - 10
Misturador estático	10 - 200	2 - 10	$10^3 - 2 \times 10^4$	L: pistão G: pistão	10 - 500
Venturis scrubbers	8 - 25	5 - 10	200 - 3×10^3	L: pistão G: pistão	-

Extraído de Laplanche, 1995 (* L = líquido; G = gás)

3.4.5 Determinação da concentração de ozônio

O controle do processo de ozonização é baseado em medições da dosagem de ozônio aplicada e pelo seu residual na água. A quantidade aplicada é determinada pela medição da concentração de gás ozônio que é transportada para a câmara de contato, conforme equação (55). A quantidade transferida é geralmente calculada pela diferença entre a concentração do gás ozônio afluente (feed-gas) e a concentração efluente (off-gas) da unidade de ozonização, conforme expressão seguinte:

$$[O_3] \text{ transferido (\%)} = \frac{[O_3]_{\text{feed-gas}} - [O_3]_{\text{off-gas}}}{[O_3]_{\text{feed-gas}}} \times 100 \quad (55)$$

Conforme citado em Di Matteo (1992), medições de concentrações de ozônio, tanto no feed-gas como no off-gas, em processo contínuo, através de métodos como absorção UV e Iodométrico, permitem melhor controle operacional do sistema. Estes dois processos foram adotados pela Associação Internacional de Ozônio (IOA).

O método Iodométrico é o mais utilizado para controle de ozônio na fase gasosa, e é baseado na oxidação do ion iodeto pelo ozônio, liberando iodo. O gás contendo ozônio e oxigênio passa pela solução de iodeto de potássio, onde reage quantitativamente para produzir um mol de O_2 para cada mol de ozônio, conforme equação seguinte:



O iodo liberado é então titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, e a concentração de ozônio calculada. Quando há necessidade de se manter ozônio dissolvido em meio líquido, as medições do residual de ozônio dissolvido auxiliam no controle e avaliação do processo de aplicação. As reações diretas e indiretas,

nas quais as moléculas de ozônio são reduzidas quimicamente, são responsáveis pela grande diferença entre dosagens aplicadas e as concentrações de residuais de ozônio. Estas reações, em geral, não constituem interferências nas determinações analíticas do residual de ozônio, a não ser que sejam utilizados reagentes ou águas de diluição em condições desfavoráveis. A situação mais freqüente é o caso em que os compostos formados são oxidantes fortes e reagem com os agentes redutores analíticos da mesma maneira que a molécula de ozônio. Um dos principais produtos da decomposição é o radical hidroxila (OH^\bullet), que é um oxidante altamente reativo.

Os subprodutos da oxidação dos íons de ferro e manganês pelo ozônio, interferem significativamente em alguns métodos de análises existentes. O controle de ozônio residual de ozônio na água, dentre outros, apresenta grande importância na ação de controle sobre bactérias, vírus e parasitas de veiculação hídrica. A existência de um adequado residual de ozônio após um determinado tempo de contato, auxilia no controle do processo de pós-ozonização.

3.4.5.1 Métodos para determinação da concentração de ozônio na fase gasosa

Dentre os métodos empregados destacam-se:

Método Iodométrico. O método iodométrico é baseado na oxidação do íon iodeto pelo ozônio, conforme descrito no item 3.4.5. Este método, muito empregado, utiliza uma solução de iodeto de Potássio (KI), que ao reagir com o ozônio libera íons OH^- (ver equação 56). pH elevado e presença de íons hidroxila, constituem fatores propícios para o início da decomposição do ozônio, podendo interferir na determinação da concentração. Diante deste panorama surge como alternativa o método NBKI, aceito na Europa pela Associação Internacional de Ozônio (IOA). O método NBKI (Iodeto de potássio tamponado em pH neutro), é fortemente tamponado, e minimiza a decomposição do ozônio, a qual ocorre rapidamente. Antes da titulação do iodo pelo tiosulfato de sódio, é necessário acidificar a solução tamponada para transformar algum íon iodeto que tenha se formado, em iodo. Testes realizados mostram que o método NBKI fornece resultados cerca de 15% superiores ao método não tamponado KI.

Análise amperométrica direta. Este método é baseado também nas reações do ozônio com uma solução de iodeto de potássio. O que o diferencia do método KI e NBKI é o fato de um eletrodo estar imerso na solução de iodeto de potássio. Quando o eletrodo é energizado, uma corrente é estabelecida entre o cátodo e o ânodo, a qual é diretamente proporcional a massa de ozônio.

Absorção direta em UV (253 – 260 nm). Ozônio gasoso absorve luz na região UV do espectro eletromagnético, com máxima absorção em 253,7 nm. Para o comprimento de onda 253,7 nm, temperatura de 273 K, e pressão de 1 atm, o coeficiente de absorção na fase gasosa, para o ozônio, é $3000 \pm 30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Duguet et al. 1983; Langlais 1985; Kogelschatz 1987; Mauersberger et al. 1986;

Molina e Molina 1986; Zurer 1987, citados em Langlais, 1991). O método permite determinar concentrações inferiores a 1 mg/l NTP, com precisão de $\pm 1\%$. Os equipamentos são fornecidos ajustados na fábrica e dispensam calibração com outros métodos analíticos. Este método é aceito pela IOA, e tem sido recomendado pela EPA como um método a ser usado, para calibragem de monitores de ozônio atmosférico, e analisadores baseados em outros procedimentos analíticos semelhantes como a quimioluminescência.

Método calorimétrico. De acordo com Caprio et al. 1982, e Maier 1982 (citados em Langlais, 1991), a medição é baseada na entalpia da decomposição catalisada do ozônio. ($H_{dc} = 142,3 \text{ kJ / mol}$). A diferença de temperatura entre o gás que está entrando e o gás que está reagindo no catalisador é medida por sensores. A diferença de temperatura é proporcional à concentração de ozônio no gás. O método é mais preciso para concentrações elevadas de ozônio, pois a diferença de temperatura aumenta. Não há relatos de interferentes.

Mudanças de pressão isotermal. Segundo Caprio e Lignola, 1980 (citados em Langlais, 1991), o método é baseado no aumento do número de moléculas de oxigênio durante a destruição do ozônio à temperatura constante, de acordo com a seguinte reação:



Quando a reação acima ocorre isotérmicamente num recipiente fechado, o aumento da pressão do gás contido é proporcional a concentração de ozônio.

3.4.5.2 Métodos para determinação da concentração de ozônio dissolvido na água

Stanley e Johnson, 1982 (citados em Di Matteo, 1992), resumem alguns dos vários métodos de análises de ozônio dissolvido, com suas vantagens e limitações.:

Método Iodométrico. Baseado na oxidação de I^- a I_2 ; detecção de I_3^- pelos métodos eletrométricos, fotométricos ou por titulação; alta sensibilidade com detecção de até $2 \mu\text{g / l}$; interferência pela maioria dos oxidantes; reação estequiométrica questionável; provável perda de ozônio devido coleta e manuseio das amostras.

Espectrofotometria por Ultravioleta. O ozônio molecular absorve luz ultravioleta num comprimento de onda de 253,7 nm com coeficiente de extinção molar de aproximadamente $3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Alta sensibilidade com detecção de até $20 \mu\text{g/l}$; sujeito a interferências de compostos orgânicos, inorgânicos absorvidos numa faixa de 240 a 300 nm, partículas suspensas e cor.

LCV (Leuco Cristal Violeta). Oxidação do leuco cristal violeta para cristal violeta; medida da absorvância do cristal violeta em 592 nm, com absorção molar de $1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; sensibilidade de detecção de aproximadamente $1,0 \mu\text{g/l}$; interferência de alguns oxidantes, principalmente do dióxido de manganês.

DPD (dietil -p-fenil diamina). Oxidação do DPD; detecção através dos métodos de titulação ou fotométrico; sensibilidade de detecção abaixo de 1 mg/l ; interferência de alguns oxidantes, principalmente halogêneos e manganês; maior problema é a estabilidade do reagente e do produto.

Indigo Trissulfonato. A descoloração do corante indigo com a adição de ozônio é medida através de espectrofotômetro, em comprimento de onda de 600 nm. Boa sensibilidade em níveis de concentração abaixo de 1 mg/l . Interferências através do cloro e manganês, mas que podem ser corrigidas. Segundo Mary E. Williams e Jeannie L. Darby (1992), este método sofre interferência de partículas em suspensão, mas pode ser corrigido.

ACVK (Ácido Cromo Violeta K). A descoloração do corante ACVK com adição do ozônio é medida diretamente no espectrofotômetro em 550 nm. O limite de detecção é de $25 \mu\text{g/l}$. Cloro livre ou combinado abaixo de 10 mg/l não interfere.

Sistema amperométrico com eletrodos sem recobrimento. Redução do ozônio a oxigênio diretamente na solução; corrente diretamente proporcional a concentração. Boa sensibilidade; aplicável como monitor contínuo; interferências de agentes destruidores de eletrodos e de outros oxidantes fortes.

Método Indigo Carmim. (Citado em Langlais, 1991.) Método baseado na descoloração do indigo carmim pelo ozônio. A absorvância é medida através de espectrofotômetro, em comprimento de onda de 600 nm, e comparada com a absorvância de uma prova em branco (com absorvância máxima). Método rápido e mais simples que o indigo trissulfonato.; boa sensibilidade.

De acordo com Bader e Hoigné (citados e Di Matteo, 1992), o método Indigo trissulfonato é o mais empregado para determinações de residuais de ozônio na água. Este método foi proposto na edição do Standard Methods (1989).

3.4.6 Pré-Ozonização

O uso do ozônio em tratamento de águas para abastecimento público, tem se generalizado nos últimos anos, tanto em estações completas, dotadas de decantadores, como em sistemas de filtração direta. Em função dos vários benefícios obtidos com a pré-ozonização, vários países estão empregando o ozônio como oxidante em substituição ao cloro, antes do processo de coagulação, (Dowbiggin e Singer, 1989; Drago, 1989; Farvadin e Collins, 1989 e, Monk et al. 1985, citados em Di Matteo, 1992). A pré-ozonização pode trazer os seguintes benefícios num sistema de tratamento de água: oxidação de metais e matéria orgânica, desinfecção preliminar, decréscimo do consumo de coagulantes, redução da turbidez e da cor aparente e verdadeira, remoção de compostos que causam

sabor e odor, decréscimo do consumo de compostos derivados do cloro, diminuição das concentrações de precursores de trihalometanos, destruição de algas, e aumento da carreira de filtração. O decréscimo na estabilidade coloidal do sistema tem sido aceito por muitos pesquisadores, como razão para o efeito positivo da pré-ozonização. De acordo com Dowbiggin e Singer (1989); Masschelein (1989), também citados em Di Matteo, 1992, a adição de um oxidante forte como o ozônio, na água bruta, altera a natureza ou quantidade de cargas nas superfícies das partículas, facilitando a coagulação / floculação. Algumas impurezas existentes nas águas naturais são complexos heterogêneos orgânicos, delimitados por substâncias inorgânicas, tais como ferro e manganês. Em águas com baixos teores de turbidez, o ozônio libera e oxida os metais pela destruição de moléculas complexas. De acordo com o pH pode ocorrer a formação de precipitados metálicos, que são removidos por sedimentação ou filtração direta. O aumento de grupos carboxílicos e fenólicos, decorrentes da ozonização, auxiliam a adsorção de compostos orgânicos em hidróxidos metálicos e nos flocos, melhorando a coagulação / floculação.

Ainda conforme descrito em Di Matteo (1992), pesquisas realizadas por Felix Filho, mostraram que, aumentando a concentração de Fe^{+2} numa solução contendo partículas de alumina e compostos húmicos, a ozonização aumentou a susceptibilidade de desestabilização das suspensões de alumina, equilibradas com soluções de ferro e materiais húmicos. Desta maneira, conclui-se que o ozônio consegue oxidar e romper complexos de ferro, bem como de substâncias húmicas, liberando compostos que melhoram a coagulação-floculação.

Muitos estudos mostraram que as substâncias orgânicas adsorvidas estabilizam suspensões naturais de materiais particulados. Davis e Gloor, 1981 (em Di Matteo, 1992), verificaram um aumento da adsorção de compostos orgânicos na superfície de alumina, com conseqüente crescimento do peso molecular.

3.4.6.1 Efeitos sobre a coagulação-floculação

Os seis mecanismos apresentados a seguir, segundo Reckhow et al. 1986a, (citados em Langlais et al. 1991), indicam a forma pela qual, o ozônio pode produzir efeitos no processo de coagulação-floculação em estações convencionais e de filtração direta.

1 Aumento da associação do alumínio com a matéria orgânica ozonizada.

Um dos efeitos do ozônio é o aumento de grupos funcionais oxigenados, especialmente ácidos carboxílicos. Os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos na matéria orgânica natural, formam complexos com óxidos de alumínio, e superfícies das argilas, e estes grupos são, conseqüentemente, responsáveis pela associação superficial matéria orgânica–alumínio, conforme pode ser visualizado na Figura 25. Pesquisas mostram que a pré-ozonização pode aumentar o grau de adsorção da matéria orgânica natural para a alumina ativada, e hidróxido de alumínio (Chen et al., 1987; Kuhn et al., 1978 – citados em Langlais et al. 1991);

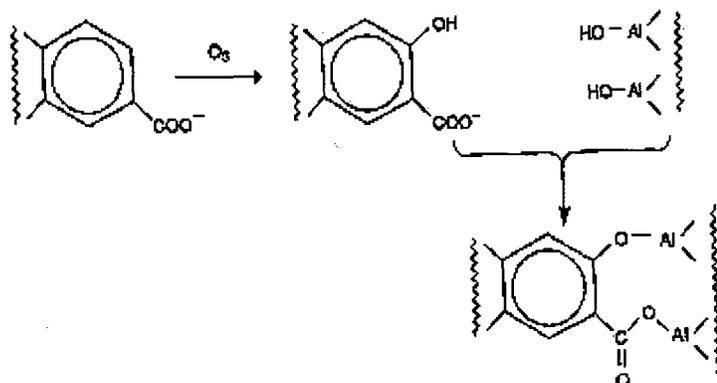


Figura 25 – Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Aumento da associação do alumínio com a matéria orgânica

Extraído de Langlais et al. 1991.

2 Aumento da complexação do cálcio pela matéria orgânica ozonizada.

Um aumento no número de grupos de ácidos carboxílicos também pode provocar um aumento no grau de complexação do cálcio (ver Figura 26), resultando na precipitação direta da matéria orgânica (Guillerd, 1968; Maier, 1979; Liao e Randtke, 1985 – citados em Langlais, 1991), ou aumento da desestabilização das partículas pela ligação polimérica; Chang e Singer, 1988, também citados em Langlais et al. 1991, constataram que águas contendo teores de cálcio, variando de moderado à alto, tiveram ótima clarificação após receber ozônio.

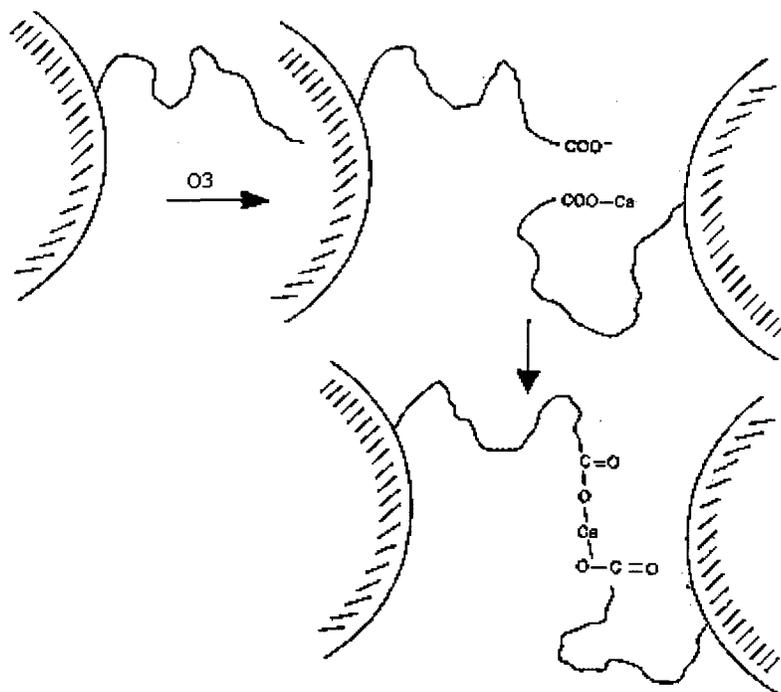


Figura 26 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Mudanças na complexação do cálcio

Extraído de Langlais et al. 1991.

3 Desprendimento da matéria orgânica aderida na superfície de partículas de argila.

A ozonização pode reduzir o peso molecular ou aumentar a hidrofiliicidade da matéria orgânica, provocando a sua desorção da superfície das partículas de argila, conforme mostra a Figura 27. Esta alteração na camada de matéria orgânica adsorvida é importante, porque estudos já comprovaram que elas aumentam a estabilidade das partículas de argila na água (Tipping e Higgins, 1982; Gibbs, 1983; Jekel, 1983; Ali et al. , 1984; Felix-Filho, 1985 – citados em Langlais et al. 1991). Chandrakanth e Amy, 1996 (citados em Camel e Bermond, 1998), evidenciam que a desestabilização de partículas cobertas com matéria orgânica, só pode ser obtida através da ozonização, se existir um agente complexante na água, como o cálcio, por exemplo.

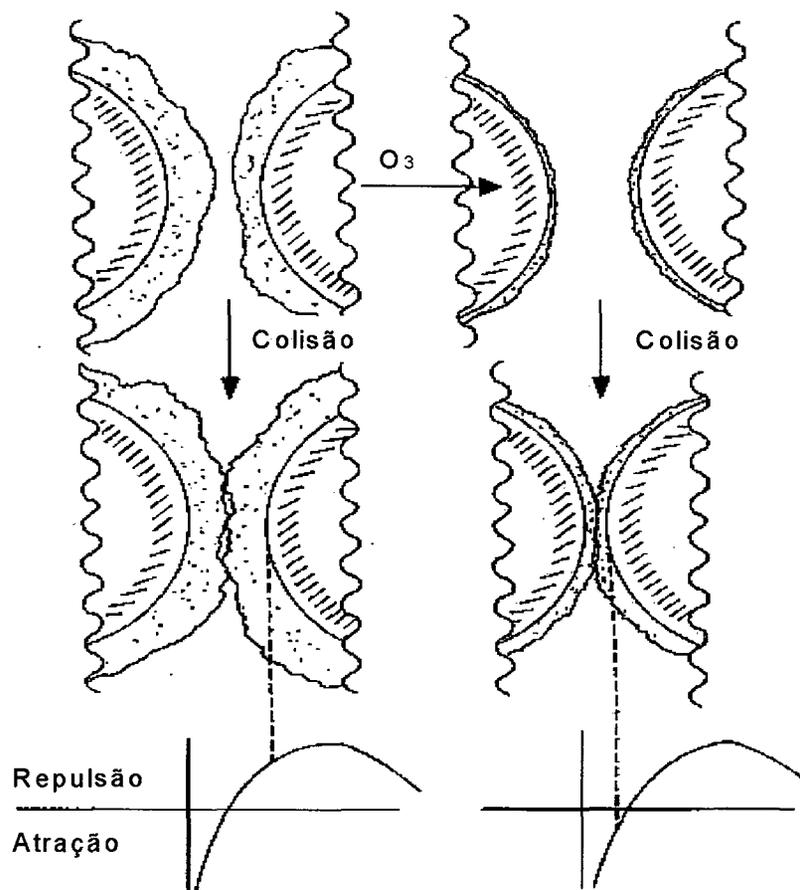


Figura 27 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Redução da cobertura orgânica sobre a superfície de partículas de argila

Extraído de Langlais et al. 1991

4 Polimerização da matéria orgânica.

Acredita-se que a ozonização da matéria orgânica natural (Figura 28) possa formar espécies orgânicas modificadas, como ozonetos, peróxidos orgânicos e compostos orgânicos com radicais livres, os quais continuariam reagindo após o desaparecimento do ozônio (Buydens, 1970; Gilbert, 1983a – citados em Langlais et al. 1991); Em função do tempo e concentração suficientemente alta de matéria

orgânica, estes compostos encontrariam outros compostos orgânicos estáveis, ocorrendo condensação ou reação de polimerização.

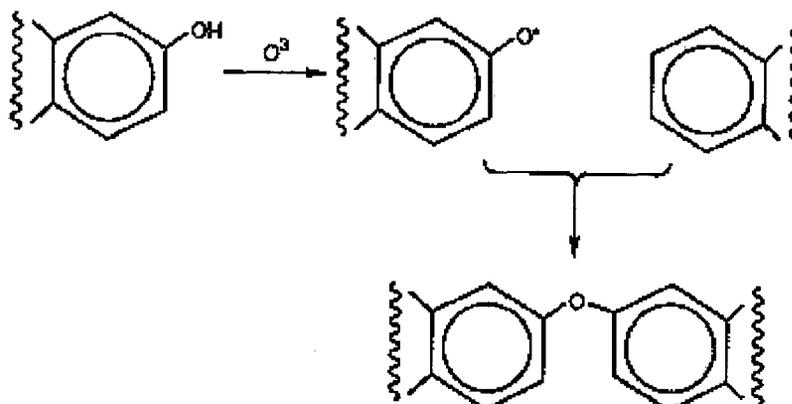


Figura 28 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – União oxidativa de compostos orgânicos

Extraído de Langlais et al. 1991.

5 Separação de metais complexados com matéria orgânica.

Sob certas condições o ozônio pode separar metais complexados com matéria húmica (Cromley e O'Connor, 1976; Mallevalle et al. 1978; Shambaugh e Melnyk, 1978 – citados em Langlais, 1991). (ver Figura 29). Estes metais seriam posteriormente oxidados à espécies como Fe(III) e Mn(IV), podendo ser considerados como coagulantes naturais. Sais de ferro são largamente utilizados como coagulantes primários, e espécies hidratadas de Mn(IV) podem remover, por adsorção, quantidades expressivas de matéria orgânica natural, especialmente na presença de cálcio (Colthurst e Singer, 1982; Dempsey e O'Melia, 1983, citados em Langlais et al. 1991). Este grupo de mecanismos tem particular relevância no uso da pré-ozonização em águas subterrâneas e certas águas de lagos, ricas em ferro e manganês;

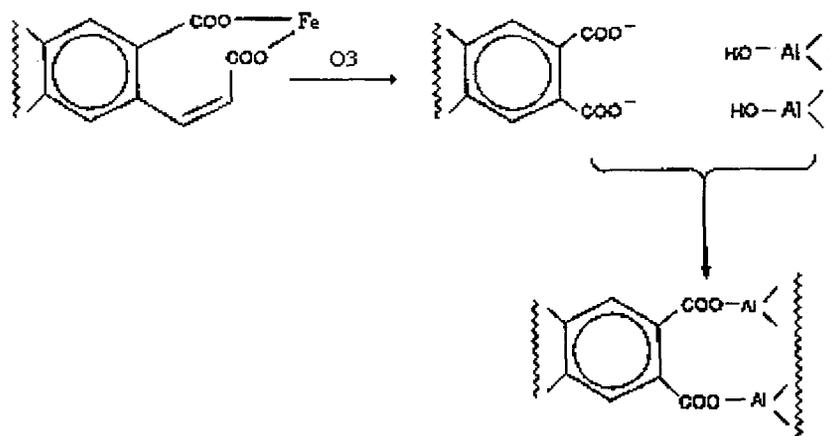


Figura 29 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Separação de metais complexados com compostos orgânicos

Extraído de Langlais et al. 1991.

6 Reações com Algas.

O ozônio provoca rapidamente a morte ou lise de muitos tipos de algas (PaK et al., 1981 citado em Langlais, 1991). A subsequente liberação de biopolímeros (exemplos: ácidos nucleicos, proteínas, polisacarídeos), podem ser equivalentes a formação de coagulantes orgânicos naturais, conforme ilustrado na Figura 30.

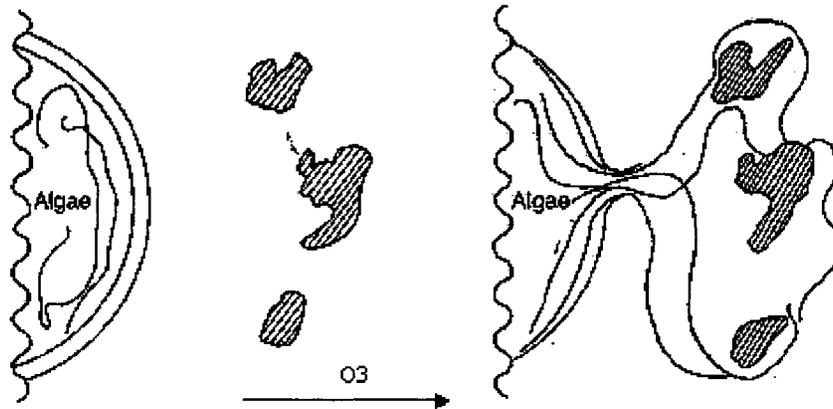


Figura 30 - Efeito do ozônio sobre o mecanismo de coagulação – Reações com algas

Extraído de Langlais et al. 1991.

Em várias estações de tratamento de água pesquisadas por Favardin e Collins, 1989; Reckhow e al., 1989 (citados em Di Matteo, 1992), que são beneficiadas na coagulação devido a pré-ozonização, as águas brutas naturais apresentaram altas concentrações de dureza. A dureza tem grande impacto na coagulação-floculação e pode modificar o efeito da pré-ozonização nestes processos. Em situações onde os íons divalentes Ca^{+2} e Mg^{+2} estão presentes, as partículas polarizadas podem reagir com estes íons formando um precipitado, e/ou catalisar sua adsorção em flocos trivalentes e particulados inorgânicos.

Dowbiggin e Singer (1989); Favardin e Collins(1989), (citados em Di Matteo, 1992), atribuem o efeito desestabilizante do cálcio a vários fatores, como por exemplo, a atração dos íons metálicos bivalentes próximos às superfícies carregadas negativamente, reduzindo a espessura da dupla camada elétrica. Por outro lado, o aumento da concentração de compostos orgânicos aniônicos, próximos à superfície, altera o equilíbrio entre esses compostos e as fases sólidas, facilitando a adsorção. Segundo os autores, os cátions bivalentes podem também formar superfícies complexas com grupos funcionais tais como: de carbono ativado, que contem, principalmente, grupos carboxílicos e fenólicos. Esses cátions podem ainda reagir com subprodutos polares da ozonização, formando grandes partículas através da ligação entre duas moléculas menores. Caso a concentração desses íons seja excessiva, eles podem reagir com grupos funcionais ativos, formando precipitados.

Dowbiggin e Singer (1989), citados anteriormente, após vários estudos, concluíram que, a maior eficiência da desestabilização de partículas com o ozônio na presença de cálcio, devia-se ao fato do ozônio alterar a conformação do material

orgânico adsorvido na superfície das partículas, diminuindo a distância entre elas e, permitindo deste modo, a aproximação dos íons de cálcio até suas superfícies, facilitando a associação de polímeros aniônicos formados pelo ozônio com partículas, tornando o processo mais efetivo. Embora águas brutas com apreciável dureza sejam mais susceptíveis a desestabilização através da ozonização, nada impede a possibilidade do ozônio ser eficiente na coagulação de algumas águas brandas.

Conforme descrito em Langlais et al. 1991, talvez o mais convincente elo entre qualidade da água bruta, e efeito do ozônio sobre a coagulação, seja relacionado com a dureza de cálcio. Singer e Chang, 1988 (citados em Langlais, 1991), examinaram o impacto do ozônio sobre a estabilidade das partículas em 12 águas brutas, em 7 locais distintos. Observaram que o efeito do ozônio dependia da concentração de cálcio e da dose de ozônio, expressos em base carbono. Em estudos deste tipo a estabilidade das partículas é tipicamente caracterizada por um fator alpha (α) (fator de eficiência de colisão). Quanto maior o valor de α , maior será o número de partículas agregadas após as colisões. A figura 31 representa estas relações, e mostra que a relação Dureza / COT deve ser pelo menos 20 mg/mg, para que a ozonização traga benefícios significantes na coagulação de partículas.

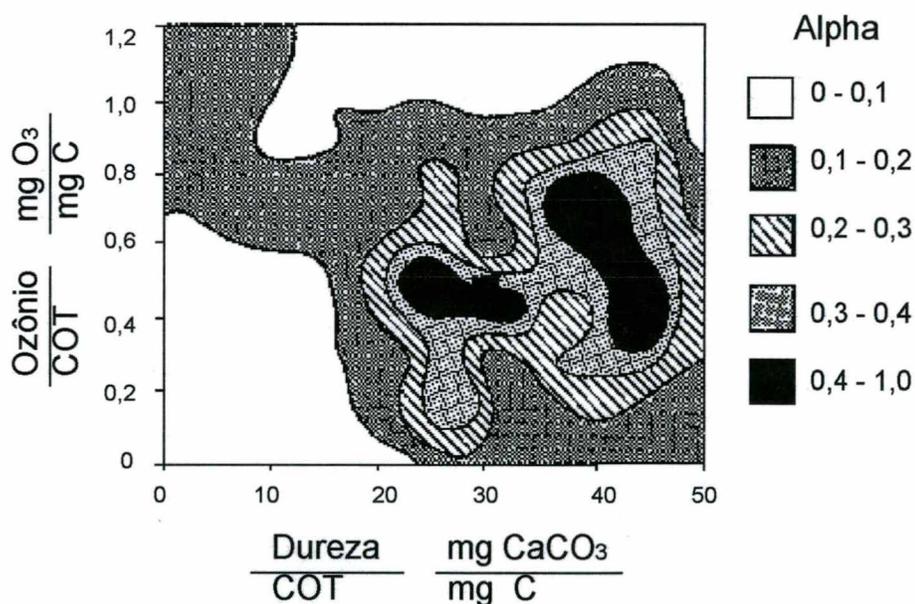


Figura 31 - - Efeito da dureza e dosagem de ozônio sobre a estabilidade de partículas na água ozonizada

Extraído de Langlais et al. 1991.

O pH também influi na eficiência da pré-ozonização, já que implica nas reações diretas (pH ácido) e indiretas do ozônio (processo de decomposição iniciada pelos hidróxidos em pH alcalino – acima de 8). De acordo com Masschelein, 1989 (citado em Di Matteo, 1992), quando se emprega a pré-ozonização ou ozonização intermediária, não é necessário uma concentração alta de residual. Em geral, reações muito rápidas consomem de 1 a 2 mol de ozônio por mol de composto

orgânico e, em reações muito lentas, os compostos consomem quase a mesma quantia de ozônio. A dosagem de ozônio pode ser otimizada com base na dosagem de coagulante ou através do tamanho das partículas presentes na água bruta. Em geral esta dosagem está compreendida entre 0,8 a 2 mg/ℓ. De acordo com Jekel (1994), esta dosagem varia de 0,2 a 2 mg/ℓ ou cerca de 0,1 a 0,5 mg O₃ / mg COD.

Farvadin e Collins, 1989 (citados e Di Matteo, 1992), observaram que se a dosagem de ozônio for maior que a ótima requerida, o benefício da pré-ozonização é diminuído, uma vez que o ozônio pode reagir predominantemente nas ligações mais susceptíveis, tais como intermoleculares, existentes entre partículas, ou indiretamente nas ligações entre metais e particulados, resultando na divisão de polímeros em fragmentos de pequenos tamanhos, e o aumento da carga coloidal total do sistema, favorecendo a ocorrência de mais ligações metálicas. Além disso, segundo os autores, com o aumento da dosagem de ozônio, a degradação do ácido húmico é mais extensiva, resultando em moléculas que comportam-se como partículas coloidais. Conseqüentemente o mecanismo da coagulação passa a ser o de varredura, onde as substâncias orgânicas são adsorvidas nos hidróxidos do coagulante, resultando um aumento da dosagem do coagulante.

Nas águas naturais contendo grande quantidade de partículas coloidais, quando recebem baixas dosagens de ozônio, diminui o número de partículas menores enquanto aumenta a quantia de partículas maiores, ocorrendo a floculação. Baixas dosagens de ozônio atacam as cadeias conjugadas de macromoléculas das substâncias húmicas, que carregam algumas cargas coloidais. A separação destas cadeias das macromoléculas para formarem compostos orgânicos dissolvidos, reduz a densidade de carga das partículas remanescentes e, conseqüentemente, a demanda de coagulante pode diminuir.

Richard, 1988 (citado em Di Matteo, 1992), pesquisando as águas do Rio Sena, verificou que dosagens de ozônio da ordem de 0,2 mg/ℓ, aplicada na água bruta, diminuiu a turbidez e removeu matéria orgânica após a filtração, além da redução da dosagem de coagulante aplicado. Segundo Dowbiggin e Singer, 1989 (citados em Di Matteo, 1992), os benefícios da desestabilização das partículas através do ozônio foram observados com sulfato de alumínio, cloreto férrico, e polímeros catiônicos, não denotando dependência de algum tipo de coagulante utilizado. Na maioria dos casos os benefícios do ozônio têm sido associados com baixas dosagens de coagulantes, entretanto também foram observados benefícios com altas dosagens no mecanismo de varredura.

Tobiason, J. E. et al. (1995), estudando a remoção de matéria orgânica através da pré-ozonização com a utilização combinada de coagulante (sulfato de alumínio) / polímeros, observaram que a pré-ozonização (para uma mesma dosagem de coagulante) freqüentemente produz um aumento na remoção de partículas através da coagulação e filtração.

Com a pré-ozonização na estação de tratamento de Choisy-le-Roy, Paris, houve uma redução de 20 a 30% da dosagem de coagulante (Paillard et. Al, 1989 – citado em Di Matteo, 1992). Em testes realizados em águas do rio Houille, França, a dosagem de coagulante foi reduzida em 50%, com dose de ozônio da ordem de 1 mg/ℓ (Dowbiggin e Singer, 1989 – citados em Di Matteo, 1992). Francisco (1988) obteve resultados que apontaram a redução de 20% de coagulante, em testes realizados nas águas do rio Negro, Amazonas – Brasil.

3.4.6.2 Efeitos sobre matéria orgânica

Conforme descrito em Francisco (1988), a pré-ozonização reduz a absorção de radiação ultravioleta. Água floculada e decantada, apresenta menor DQO se for pré-ozonizada. A pré-ozonização propicia uma melhor absorção da matéria orgânica por uma filtração em leito de carvão ativado. Este tipo de tratamento é usualmente aplicado em águas de superfície após clarificação (particularmente em Mulheir e Langenale, plantas na Alemanha Ocidental e Choisy-Le-Roi – França). No caso de tratamento de água de poço, o ozônio serve como “ativador biológico”; como acontece no sistema de tratamento de Ronen-La-Chapelle. Neste sistema a água é pré-ozonizada, passando em seguida por um filtro rápido descendente de dupla camada (carvão ativado e areia). A água bruta apresenta de 2 a 3 mg/ℓ de NH_4^+ , e aproximadamente 0,2 mg/ℓ de Mn_2^+ , e inexistência de oxigênio dissolvido. A ozonização ataca os três pontos:

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

O quadro 19 mostra o efeito da pré-ozonização numa água de represa contendo grande quantidade de ácidos húmicos, e em seguida submetida a filtração direta, com cerca de 25,0 mg/ℓ de sulfato de alumínio e pH em torno de 6,5

Quadro 19 – Remoção de matéria orgânica de uma água de represa com pré-ozonização e filtração direta

Amostra	COD (mg/l)	UV . Abs. 254 nm (cm ⁻¹)
Água bruta	4,9	10,6
Água filtrada	1,5	2,1
Com pré-ozonização + filtração		
1,5 mg O ₃ /l	1,7	1,5
2,7 mg O ₃ /l	2,1	1,4
4,9 mg O ₃ /l	2,3	1,0

Extraído de Jekel, 1994

O Quadro 19 mostra a redução na remoção do COD com o crescimento da quantidade de ozônio aplicada. Segundo o autor, o fato observado pode ser devido à redução da adsorbabilidade da matéria orgânica ozonizada no floco de alumínio, e devido a formação de complexos coloidais entre alumínio e matéria orgânica, os quais passam através do filtro. Tobiasson et al. (1995), também relatam que a dosagem de sulfato de alumínio para uma efetiva remoção da turbidez não é afetada, ou às vezes é fracamente elevada pela pré-ozonização, com mínimo efeito sobre a remoção do COD, para valores moderados de O₃/COD (taxas da ordem de 0,25 a 0,5). De acordo com estudos feitos por Tuhkanem, T.K et al. (1994), a pré-ozonização isolada ou com peróxido de hidrogênio pode diminuir o teor de matéria orgânica em águas de abastecimento, em cerca de 20% medida em termos de COT.

Edwards, et al. (1993) , desenvolveram estudos em piloto de bancada na Universidade de Washington, utilizando a técnica da pré-ozonização, seguida de filtração direta em filtro de areia. Segundo o autor, para as maiores doses de ozônio (0,6 mg O₃ / mg COT), cerca de 75% do coagulante férrico adicionado passou através do filtro. A remoção do COT diminuiu com o aumento das dosagens de ozônio, com remoção de apenas 6% para a maior dosagem, contra 30% de remoção para a água não ozonizada. O autor salienta que para a mais elevada dosagem de ozônio testada, uma fração do COT solúvel foi sorvido por flocos ou precipitado, e o potencial de remoção de COT não foi realizado devido a baixa remoção de partículas pela filtração. A figura 32 sintetiza o efeito da pré-ozonização na remoção do COT em função das dosagens de sais de alumínio, com base em trabalhos de vários pesquisadores.

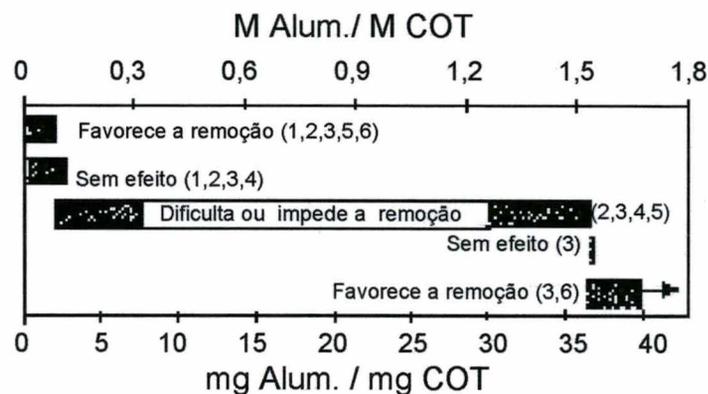


Figura 32 – Efeitos da ozonização na remoção do COT para diferentes dosagens de sais de alumínio

Trabalhos de referência: (1) Van Breeman et al., 1979; (2) Reckhow e Singer, 1984; (3) Edwards e Benjamin, 1992b; (4) Jekel, 1986; (5) Edwards, M. et al., 1993; (6) Chen et al., 1987 - Extraído de Edwards, M. et al., 1993.

Alguns processos avançados de oxidação tem sido investigados com o objetivo de obter uma completa mineralização da matéria orgânica. O processo Sonozone (O₃/Ultra-Som) tem propiciado remoção de 90% de ácido fúlvico em soluções sintéticas. (Olson e Barbier, 1994 – citados em Camel e Bermond, 1998). Contudo, segundo os autores, em alguns casos particulares (águas contendo carbonatos) a água deveria sofrer um pré-tratamento antes da oxidação, de outra forma, a remoção do COT seria inibida pelo efeito seqüestrante dos íons carbonatos. Gracia et al. , 1995, 1996 (citados em Camel e Bermond, 1998), notaram uma melhor remoção do COT durante a ozonização de substâncias húmicas na presença de metais catalizadores (melhores resultados foram obtidos com Mn(II) e Ag(I)), os quais devem iniciar a decomposição do ozônio. Contudo a mineralização foi incompleta, tendo sido identificado mais de uma centena de subprodutos (ftalatos e ácidos dicarboxílicos). A presença de um catalizador sólido composto de TiO₂ (processo Catazone) foi também eficiente na redução de COD em solução sintética de ácido fúlvico, segundo Volk et al., 1997 (citados em Camel e Bermond, 1998).

3.4.6.3 Desinfecção Primária

O ozônio é um potente bactericida e virucida. Cunli e Funchun, 1989a (citados em Di Matteo, 1992), observaram, através de análises do mecanismo da desinfecção, que o residual de ozônio na água é o principal parâmetro de controle no processo de inativação dos microrganismos. A desinfecção com o ozônio ocorre pelo rompimento da membrana celular do organismo. O cloro difunde-se através da membrana celular e causa a morte por inativação das enzimas dos microrganismos. O ozônio é um forte germicida, sendo necessário somente algumas microgramas por litro para avaliar a sua ação. Água que contém bactérias quase sempre possui material orgânico dissolvido, que manifesta uma demanda inicial de ozônio. Em alguns casos, espécies inorgânicas podem também exercer uma demanda inicial de ozônio.

Enquanto esta demanda está sendo satisfeita, a taxa de desinfecção é relativamente lenta, e o ozônio consegue destruir alguns microrganismos enquanto reage com matéria orgânica. Após esta demanda estar satisfeita, a taxa de destruição é muito rápida. Sierka et al., 1989, (citados em Di Matteo, 1992), realizaram experimentos na estação de tratamento de água de Tucson, Arizona, Estados Unidos, para verificar a eficiência do ozônio na pré-desinfecção, utilizando dosagens compreendidas entre 1,5 a 3,0 mg/l e obtiveram remoções satisfatórias de microrganismos e redução de trihalometanos. Já a desinfecção primária com cloro, evidenciou que este reage com certos compostos orgânicos existentes na água bruta, para formar trihalometanos.

A pré-ozonização possibilita redução na dosagem de cloro e na quantidade de compostos clorados, que representam riscos à saúde. (Joost et al., 1989, citados em Di Matteo, 1992). A redução no uso de cloro segundo alguns autores citados em Di Matteo, varia de 25 a 50%.

Embora a pré-ozonização tenha sido adotada na estação de tratamento de Monroe, Michigan, Estados Unidos, com a finalidade principal de remoção de sabor e odor, verificou-se uma impressionante redução de coliformes totais, atingindo uma média de 99,8%, para uma dosagem de ozônio aplicada na água bruta em cerca de 1,5 mg/l, com tempo de contato de 20 minutos.

Os vírus em geral, são mais resistentes à ação do ozônio, sendo que esta resistência diminui com: o aumento da temperatura, diminuição do pH, e aumento do residual de ozônio na água. (Di Bernardo, 1989, citado em Di Matteo, 1992). Nieminski e Kutz, 1989, também citados em Di Matteo, detectaram cistos de Cryptosporidium na água bruta natural, e também na água não pré-ozonizada proveniente da lavagem dos filtros. Porém, na água pré-ozonizada utilizada para lavar os mesmos filtros, a presença dos referidos cistos não foi detectada.

3.4.6.4 Remoção de turbidez

A turbidez presente na água é removida pela ozonização, através da combinação da oxidação química e neutralização de cargas. Partículas coloidais, que causam turbidez, são mantidas em suspensão por partículas carregadas negativamente que são neutralizadas pelo ozônio. O ozônio promove a desestabilização de materiais coloidais pela oxidação de compostos orgânicos que ocorrem na superfície destas partículas. (Nebel, 1981, citado em Di Matteo, 1992). Os benefícios da pré-ozonização na remoção da turbidez dependem das características da água, da dosagem de ozônio aplicada, e das etapas subseqüentes no tratamento. Muitos trabalhos tem reportado bons resultados decorrentes da pré-ozonização, enquanto outros apontam certos distúrbios no processo de clarificação das águas.

Conforme descrito em Francisco (1988), Shoutheimer et al, no sistema de tratamento de água de Muilheir, detectaram redução da turbidez de 2 para 0,8 FTU, após pré-ozonização com 1,0 mg O₃/l . O efeito da pré-ozonização no tamanho das partículas após a floculação, foi medido a nível microscópico por Hodges et al (também citados em Francisco, 1988), durante testes com água do rio Owens. Os resultados mostraram que a água, após tratamento com ozônio, apresentava um número maior de flocos por unidade de volume. Além do citado, observaram que a pré-ozonização conduz a resultados de floculação/precipitação superiores àqueles com água sem antes receber tratamento oxidativo ou mesmo pré-cloradas.

B. Petrusovski, et al. (1995), estudando águas do reservatório Biesbosch, que é alimentado pelo rio Meuse, obtiveram bons resultados na remoção de turbidez com a pré-ozonização seguida de filtração direta. As principais características da água bruta utilizada são: Turbidez = 4,0 FTU; COT = 3,2 a 3,7 mg/l; pH = 9,0 ; Ca²⁺ = 50 mg/l . Dosagens de ozônio da ordem de 1,5 a 2,0 mg O₃/l aumentaram a remoção da turbidez em cerca de 40%.

Di Bernardo et al. (1991), realizaram estudos sobre coagulação, floculação e sedimentação de águas proveniente de mananciais de superfície em São Paulo, Brasil, e constataram que a formação de microflocos após a ozonização, pode prejudicar a clarificação quando o mecanismo de coagulação for a varredura, pois os flocos finais resultantes, tendem a flotar.

Em testes realizados com água do rio Negro em Manaus, Brasil, a turbidez foi reduzida de 6,2 NTU para 1,5 NTU após filtração, com aplicação de pré-ozonização. (Francisco, 1988 – citado em Di Matteo, 1991).

3.4.6.5 Remoção da Cor

Segundo Richard, 1981 (citado em Di Matteo, 1992), a remoção da cor de águas altamente coloridas varia em função da dosagem de ozônio e da quantia de matéria orgânica removida. De acordo com Francisco, (1988), a grande eficiência na eliminação da cor é demonstrada numa série de trabalhos. Sua ação, em alguns casos, formando partículas sedimentáveis, é considerada suficiente. Em outros casos, a associação de ozônio com algum coagulante é necessária para a precipitação dos produtos geradores de cor. Geralmente a dose de ozônio

necessária é pequena. No caso do sistema de tratamento de água de Chartrain (Roanne, França), a dosagem de ozônio e sulfato de alumínio empregadas foram 1,5 e 5,0 mg/ℓ respectivamente.

Di Matteo (1992), com base numa série de estudos, relata que a pré-ozonização aumenta a remoção tanto da cor verdadeira como da cor aparente. Francisco, 1988 (citado em Di Matteo, 1992), em testes realizados com águas do rio Negro, Manaus, Amazonas, obteve remoção de 90% da cor aparente com a pré-ozonização e subsequente filtração. Para águas do rio Cotia, região metropolitana de São Paulo, a pré-ozonização reduziu a cor aparente de 80 para 0,18 mg/ℓ Pt-Co. Na estação de tratamento de água de Manta, Equador, em um dos experimentos realizados, a cor aparente inicial de 350 mg/ℓ Pt-Co, foi reduzida para 200 mg/ℓ Pt-Co com a pré-ozonização, e chegou à 2,5 mg/ℓ Pt-Co após filtração. De acordo com estudos feitos por Tan, 1991a,b, citado em Tuhkanen, et al. (1994), e confirmado por estes últimos, o ozônio foi mais eficaz na remoção da cor e turbidez, através do mecanismo de reação direta, ou seja, via ozônio molecular, do que nos testes utilizando ozônio mais peróxido de hidrogênio. Stevenson (1982), também citado em Tuhkanen, et al. (1994), salienta que o radical OH[•] formado na decomposição catalítica do ozônio, possivelmente reage primeiro com grupos funcionais das moléculas de húmus, e não com anéis aromáticos, que são responsáveis pela cor em águas húmicas. Por outro lado, o ozônio molecular ataca muito rápido duplas ligações carbono-carbono nas estruturas aromáticas.

3.4.6.6 Trihalometanos

Quantidades muito pequenas e mesmo traços de materiais orgânicos dissolvidos na água, reagem quimicamente com o cloro para produzir subprodutos halogenados como: Trihalometanos (THM) e Ácidos Haloacéticos (HAAs). Estes compostos são potencialmente carcinogênicos para o homem. Em 1979 a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América USEPA, fixou o nível máximo de contaminação (MCL) em água potável, em 100 µg/ℓ para THMs totais. Nos últimos anos este nível foi reduzido para 80 µg/ℓ. (Crozes, et al., 1995). A agência internacional para pesquisas sobre o câncer e a Organização Mundial da Saúde, tem avaliado os riscos dos subprodutos da cloração à saúde pública. Resultados preliminares de um estudo epidemiológico na Finlândia, mostraram que testes de mutagenicidade (TA100 Ames) de água potável, tinham correlação linear com o aumento de incidência de câncer de próstata e rins. (Koivusalo et al. "Drinking Water Mutagenicity and Cancers of the Gastrointestinal and Urinary Tract – na epidemiological Study in Finland", citado em Tuhkanen et al., 1994).

De acordo com Patterson, et al. (1995), testes de mutagenicidade em Salmonella typhimurium, segundo o método de Maron e Ames, mostraram que a pré-ozonização seguida de desinfecção final com cloro ou cloraminas, resultaram em menores níveis de mutagenicidade, do que quando não houve pré-ozonização. Conforme descrito em Tuhkanen et al. (1994), vários estudos tem mostrado a influência sobre o potencial de formação de THMs em águas que receberam desinfecção final com cloro, mas que preliminarmente foram ozonizadas. Os fatores

que parecem influir nestes resultados são: dosagem de ozônio aplicada, pH, alcalinidade, e natureza da matéria orgânica. A ozonização com peróxido de hidrogênio reduziu 60% do potencial de formação de trihalometanos (THMFP), enquanto ozonização apenas não produziu redução significativa (Wallace et al. 1988, citados em Tuhkanen et al., 1994). Segundo Glaze et al. 1982, e Sierka et al. 1985 (citados em Tuhkanen et al., 1994), a ozonização combinada com radiação UV, é mais efetiva na destruição dos precursores de THM do que o ozônio sozinho. De acordo com Nebel, 1991 (citado em Di Matteo, 1992), o controle de THM pode ser efetivo por um dos três mecanismos: remoção de THM após serem formados; remoção de compostos orgânicos dissolvidos na água a ser desinfetada, ou não utilizar o cloro como desinfetante. Na maioria dos casos não se elimina o cloro, porque é necessário a existência de residual do desinfetante no sistema de distribuição de água.

Ainda de acordo com o autor, a remoção de precursores de THM pode ser realizada por três diferentes técnicas de oxidação: a) adição de baixas dosagens de ozônio na etapa de pré-ozonização, auxiliando a coagulação e conseqüentemente, a remoção de precursores; b) aplicação de ozônio em uma das últimas unidades do processo de tratamento, ocorrendo desta forma, a oxidação dos precursores remanescentes da formação de THM; c) combinação de carvão ativado granular com o ozônio para produzir carvão biologicamente ativado. Singer et al., 1988 (citados em Di Matteo, 1992), constataram uma redução da ordem de 40 a 50% no potencial de formação de THMs, mediante o uso pré-ozonização e desinfecção final com cloro. Na estação de tratamento de água de Belle Glade, Flórida, Estados Unidos, quando era utilizado a pré-cloração, o clorofórmio compreendia cerca de 85% da concentração de TTHM (trihalometanos totais), nos sistema de distribuição; após o emprego da pré-ozonização, este composto foi reduzido para 40% da concentração de TTHM.

Liang et al., 1989, (também citados em Di Matteo, 1992), realizaram testes com água bruta natural que não apresentava THMs e, observaram, em amostras de efluentes da filtração direta de água pré-clorada, um valor de $41,4 \mu\text{g}/\ell$ para TTHM. Com pós-cloração esta concentração aumentou para $52,2 \mu\text{g}/\ell$. Quando a pré-ozonização foi aplicada, o efluente do processo de tratamento após a cloração, apresentou concentração de $11,73 \mu\text{g}/\ell$ de TTHM. De acordo com Tuhkanen et al. (1994), em tratamento de água, no controle de THMs, os valores típicos para a relação Ozônio/COT situam-se abaixo de $1,2 \text{ mg O}_3/\text{mg C}$. Estas concentrações podem alterar o peso molecular de certos compostos, reduzindo e tornando esses compostos mais polares. Coleman et al., 1992 (citado em Tuhkanen et al. 1994), realizaram testes de ozonização com as seguintes taxas de O_3/COD : 1:1, 2:1, e 3:1. As reduções dos níveis de COD foram: 11%, 20% e 39% respectivamente. O autor tem constatado os seguintes valores, considerados típicos, em sistemas que usam ozônio no tratamento de água: COT = 10 a $20 \text{ mg}/\ell$ na água bruta, e 2,5 a $4 \text{ mg}/\ell$ na água tratada.

3.4.6.7 Sabor e Odor

A origem de sabor e odor nas águas de abastecimento é tanto devida a presença de matérias orgânicas naturais como de compostos orgânicos sintéticos. A degradação de materiais vegetais produz compostos que originam sabores às águas superficiais por processos metabólicos de bactérias. A ação de algumas espécies de algas e actinomicetos sobre o material húmico, pode produzir compostos solúveis que causem sabor à água. A atividade biológica contínua das bactérias nos materiais orgânicos dissolvidos, produzem compostos de baixo peso molecular, compostos voláteis odoríferos. O ozônio oxida tais compostos na fase aquosa. (Nebel, 1981, citado em Di Matteo, 1992).

Existem várias fontes que podem causar sabor e odor nas águas, podendo ser compostos orgânicos e inorgânicos, ter origem biológica, ou serem gerados durante o tratamento da água ou na distribuição. (Langlais et al., 1991).

Segundo Duguet et al., 1989 (citados em Di Matteo, 1992), e Langlais et al., 1991, dentre os sabores e odores nas águas de abastecimento, os de maior interesse são os de origem biológica, principalmente devido aos actinomicetos e algas. Os compostos mais freqüentemente associados com sabor e odor destes organismos são: álcoois alicíclicos, geosmina, e 2-metilisoborneol (MIB).

Testes realizados mostraram que a geosmina e MIB foram reduzidos de maneira significativa com o emprego de ozônio como pré-oxidante, em relação a outros oxidantes e, mais substancialmente com o uso combinado ozônio e peróxido de hidrogênio. A oxidação destes compostos por cloro, dióxido de cloro ou permanganato de potássio, não é muito eficiente. A reatividade com ozônio molecular é muito baixa, sendo a geosmina e MIB removidos com mais facilidade, com valores de pH elevado. Segundo Di Bernardo (1989) e Masschelein, (1988) (citados em Di Matteo, 1992), a comparação entre cloro livre e ozônio revelou que a alternativa viável para remoção e controle de sabor e odor é a pré-ozonização.

3.4.6.8 Subprodutos

Alguns trabalhos tem mostrado que o ozônio pode formar subprodutos na água, tais como: aldeídos, peróxido de hidrogênio e peróxidos orgânicos, ácidos carboxílicos, epóxidos, e brometos. Carmichael et al., 1982 (citados em Langlais et al., 1991), ressaltam que a formação destes subprodutos depende do tipo de substrato reativo com o ozônio, e que alguns deles podem ser agentes potenciais de alquilação e arilação, ou altamente mutagênicos.

a) Aldeídos

São compostos carbonílicos, de baixo e médio peso molecular, que contém o grupo R-CHO, intermediário no estado de oxidação entre álcoois primários e ácidos carboxílicos. Glaze et al., 1989 e Jacangelo et al., 1989 (citados em Di Matteo, 1992, e Grassi, M.T et al., 1993), verificaram que em água bruta natural, que não continha aldeídos, a pré-ozonização levou à formação destes compostos, cujos níveis foram reduzidos após a filtração. Os teores de formaldeídos encontrados, parecem guardar uma relação com os teores de COT nestas águas. A remoção

destes compostos nas etapas subseqüentes do tratamento, pode ser aumentada com a utilização de filtros biologicamente ativos.

Os aldeídos são formados pela reação direta do ozônio com precursores, como ácidos graxos não saturados. A decomposição do ozônio pode retardar a formação dos aldeídos. Formaldeídos podem ser produzidos pela oxidação de espécies como aminoácidos ou aromáticos, contidas nas substâncias húmicas.

Glaze et al., 1989a (citado em Langlais et al. 1991), obtiveram em experimentos realizados na estação de tratamento de água de Los Angeles, aldeídos alifáticos, especialmente formaldeído e heptanal, os quais parecem ser os principais subprodutos formados pela ozonização, neste local.

Lykins et al., 1986 (citado em Langlais et al. 1991), tratando água do rio Mississipi, em unidade piloto, constataram um aumento na concentração de aldeídos após cloração, indicando que a formação destes compostos não está limitada a ozonização.

b) Peróxido de Hidrogênio e Peróxidos Orgânicos

Liang et al., 1989 (citado em Di Matteo, 1992 e Langlais, 1991), detectaram a formação de peróxido de hidrogênio após a pré-ozonização, decorrentes de reações diretas e indiretas do ozônio com compostos orgânicos. A quantidade de peróxido de hidrogênio formado depende da dosagem de ozônio aplicada, tendo sido constatado uma relação de proporcionalidade inversa.

Os peróxidos orgânicos podem ser formados quando o ozônio reage com espécies olefinicas e aromáticas. Embora sejam relativamente instáveis em água, podem persistir por um tempo determinado, dependendo da natureza das substâncias orgânicas presentes no meio. (Grassi e Jardim, 1993).

c) Ácidos Carboxílicos

Glaze et al., 1989a e Anderson et al., 1985 (citados em Langlais et al. 1991), constataram a presença de ácidos, de baixo peso molecular, monocarboxílicos e dicarboxílicos, respectivamente, após a ozonização de águas. Ainda segundo Glaze, alguns destes ácidos podem ter sido formados a partir de aldeídos, e outros a partir da matéria húmica ou outra matéria orgânica natural de composição desconhecida. A formação de ácidos carboxílicos a partir de aldeídos é baseada em observações de que, para dosagens mais elevadas de ozônio, a concentração de aldeídos diminui. Schalekamps, 1978 (citado em Langlais et al., 1991), realizando testes em laboratório, verificou que baixas dosagens de ozônio produziam altos níveis de heptanal; para dosagens mais elevadas de ozônio, houve redução nos níveis de heptanal, presumivelmente através da conversão deste composto em ácido heptanóico. Em estudos desta natureza as dosagens de ozônio aplicadas variam de 0,2 a 1,5 mg O₃/mg C, normalmente expresso em termos de COT. Assim como para os aldeídos, a formação de ácidos carboxílicos depende da natureza da matéria orgânica presente na água ou da concentração de radicais livres seqüestrantes.

d) Epóxidos

Estes compostos normalmente são formados em pequenas proporções, podendo ser gerados a partir de olefinas e substâncias aromáticas.(Grassie Jardim,1993). A carcinogenicidade dos epóxidos é altamente variável e fortemente dependente de sua estrutura e dos substituintes. O potencial de formação destes compostos depende das características da água bruta, as quais afetarão as propriedades toxicológicas da água tratada (Langlais et al, 1991).

e) Brometos

O ozônio é termodinamicamente capaz de oxidar brometo à ácido hipobromoso, o qual pode reagir com precursores de THM para produzir bromofórmio (CHBr_3). Daniel e Lanier, 1989; Jacangelo et al.,1989; Singer et al.,1989 (citados em Di Matteo, 1992).

Singer et al. (1989), não observaram a formação de bromofórmio após a ozonização, em águas do lago Okeechobee, Belle Glade, Flórida, Estados Unidos, mas após a cloração, foram formados brometos, precursores de THM. Isto pode ocorrer pelo fato de a água do lago conter alta concentração de carbono orgânico total, predominando a reação do ozônio com este composto, não havendo a formação de ácido hipobromoso e, por sua vez não havendo a formação de bromofórmio.

Quando o cloro é adicionado à água pré-ozonizada (desinfecção final), o cloro pode reagir com brometo para produzir ácido hipobromoso ou com o residual de carbono orgânico total, para produzir clorofórmio. O ácido hipobromoso pode então reagir com o residual de carbono orgânico total para produzir bromofórmio e outras espécies bromatadas de THM.

Os autores verificaram também que, quando a pré-cloração era empregada nesta estação, o clorofórmio resultava em aproximadamente 85% da concentração de trihalometanos totais. Após a ozonização, houve uma redução de 45% ocorrendo a formação de várias espécies de brometos. Adicionalmente, existe a influência da formação de THM na presença de brometos, quando a água possui maior ou menor concentração de fosfatos e bicarbonatos (efeito tampão). Quanto maior a concentração de bicarbonatos e fosfatos, menor resulta a formação de bromofórmio quando há precursores de THM na água a ser ozonizada. (Di Bernardo, 1989, citado em Di Matteo, 1992).

3.4.7 Pós-Ozonização

O ozônio é reconhecidamente um poderoso agente oxidante e desinfetante, utilizado a muito tempo na desinfecção final em sistemas de tratamento de água. Entretanto, as duas maiores limitações para a utilização citada são a sua instabilidade na água, com vida média curta para assegurar uma capacidade residual desinfetante nos sistemas de distribuição, e a formação de subprodutos oxigenados de baixo peso molecular, através da reação com substâncias orgânicas, que são geralmente mais biodegradáveis, promovendo crescimento biológico no sistema de distribuição.(Glaze, 1987, citado em Di Matteo, 1992). Por estas razões, o

ozônio deve ser utilizado em combinação com outros desinfetantes para manter um residual ativo por longos períodos e, ser combinado com algum método de filtração para remover material biodegradável.

O quadro 20 mostra o comportamento do ozônio em relação a outros desinfetantes sobre alguns microrganismos.

Quadro 20 – Valores de C.t (mg.min/ℓ) para 99% de inativação de microrganismos com desinfetantes a 5°C.

Microrganismo	Cloro livre pH 6 a 7	Cloraminas pH 8 a 9	Dióxido de Cloro pH 6 a 7	Ozônio pH 6 a 7
E. coli	0,034 – 0,05	95 - 180	0,4 – 0,75	0,02
Polio 1	1,1 – 2,5	770 - 3740	0,2 – 6,7	0,1 – 0,2
Rotavirus	0,01 – 0,05	3810 - 6480	0,2 – 2,1	0,006 – 0,06
Fago f2	0,08 – 0,18	-	-	-
cistos de G. lamblia	47 - >150	-	-	0,5 – 0,6
Cistos de G. muris	30 - 630	1400	7,2 – 18,5	1,8 – 2,0

Segundo Hoff (1987), extraído de Langlais, et al., 1991.

3.4.8 Aspectos de Saúde Pública

A aspiração do ozônio é extremamente perigosa pela alta toxicidade ao ser humano. A ingestão direta de água ozonizada não representa um perigo sério ao ser humano, devido a curta duração do ozônio até a sua transformação na água. A exposição do ser humano à uma concentração no ar de 1,5 a 2,0 mg/l durante duas horas, produz secura na boca e garganta, dores no peito, perda da habilidade mental, dificuldade de coordenação e articulação, tosse e 13% da capacidade vital. (Di Bernardo, 1989, citado em Di Matteo, 1992).

Embora o ozônio reduza a atividade mutagênica, pode formar subprodutos que são prejudiciais à saúde do ser humano, o que demanda tempo em investigações. Segundo Glaze, 1987 (citado em Di Matteo, 1992), o cloro foi usado por décadas antes dos THMs serem descobertos nas águas de abastecimento. Muitos pesquisadores têm procurado identificar subprodutos gerados na ozonização e posterior avaliação de seu potencial tóxico. Contudo, um número pequeno de substâncias tem sido identificado, representando apenas uma pequena fração do COT presente em águas tratadas. Em virtude disto o mais comum tem sido o emprego de testes de toxicidade aguda, especialmente o teste de Ames, que consiste em testes de mutagenicidade utilizando a bactéria Salmonella typhimurium. Testes de toxicidade aguda que avaliam desinfetantes de águas potáveis têm mostrado inequivocamente que a cloração é responsável por um aumento significativo na atividade mutagênica. Testes com ozônio sobre o mesmo aspecto, tem mostrado muitas vezes, resultados antagônicos, sugerindo que mais investigações são necessárias. (Grassi e Jardim, 1993).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SISTEMA PILOTO

4.1.1 Considerações gerais

O piloto foi montado na Estação de Tratamento de Água da CASAN, situada no Morro dos Quadros em Palhoça, reproduzindo a técnica de tratamento aplicado naquela estação (Filtração Direta Ascendente – FDA). Os filtros, unidade principal do sistema, foram preenchidos com o mesmo material empregado na estação de tratamento citada. A diferença entre o sistema em escala real e o sistema piloto, é que este último foi equipado com uma unidade de pré-ozonização da água, além de outros equipamentos instalados em linha, que permitiram um monitoramento contínuo da qualidade das águas bruta e filtrada. As figuras 33 e 34, mostram a concepção geral do sistema piloto.

4.1.2 Filtros

São dois filtros de areia de fluxo ascendente, dispostos lado a lado, com altura total de 4,0 m, construídos em colunas de acrílico com 60 mm de diâmetro interno. O material filtrante é idêntico ao utilizado nos filtros da CASAN em termos de granulometria. Em termos de altura difere apenas na camada suporte, onde foi adotado 40 cm, desprezando-se as faixas granulométricas maiores, em função do diâmetro da coluna, e da altura disponível no local de instalação dos filtros. O quadro 21 mostra as características do material filtrante, e a Figura 35 ilustra a disposição citada. É oportuno ressaltar que os filtros operaram em regime de taxa constante e carga hidráulica variável.

Quadro 21 - Características do material filtrante

CAMADA SUPORTE		
GRANULOMETRIA (mm)		ALTURA DO EXTRATO (cm)
MÁXIMA	MÍNIMA	
12,70	6,35	15,00
6,35	3,20	12,50
3,20	2,36	12,50
		$\Sigma = 40,00$
LEITO FILTRANTE (AREIA)		
GRANULOMETRIA (mm)		ALTURA DO EXTRATO (cm)
MÁXIMA	MÍNIMA	
2,21	1,68	60,00
1,68	1,19	54,00
1,19	0,84	40,00
0,84	0,59	26,00
0,59	0,49	20,00
Características da areia		$\Sigma = 200,00$
Diâmetro efetivo $D_{ef} \cong 0,65$, Coeficiente de Desuniformidade $CD \cong 2,0$		

4.1.3 Reservatório de água bruta

A unidade de reservação utilizada foi uma caixa d'água de fibra de vidro, com capacidade de 3.000 litros, provida de tampa, em condições de manter o seu interior na obscuridade. Para garantir a homogeneidade da água durante os ensaios, duas motobombas centrífugas de eixo horizontal foram instaladas nesta unidade, conforme pode ser visualizado nas Figuras 34 e 36. O preparo da água contendo agrotóxico também foi feito diretamente neste reservatório.

4.1.4 Reservatório de água pré-ozonizada

Após receber ozônio, a água foi encaminhada para uma caixa d'água de fibrocimento com capacidade para 500 litros, provida de tampa, em condições de manter o seu interior na obscuridade. Após a realização dos ensaios de Jar-Test para determinação da melhor dosagem de coagulante, a água era submetida ao processo de filtração direta.

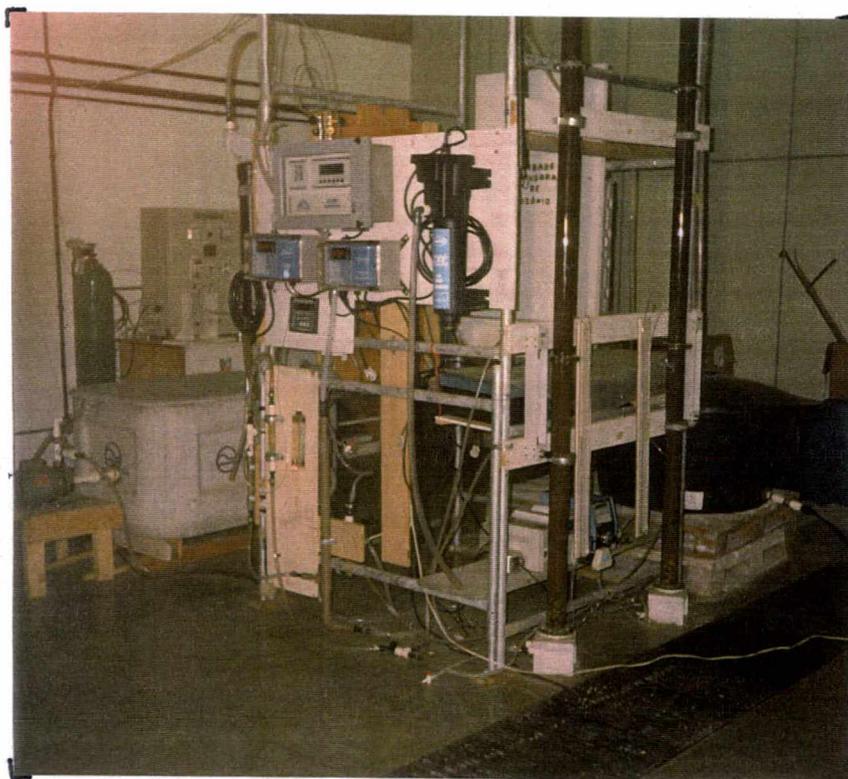


Figura 33 – Fotografia do Sistema Piloto (vista parcial)

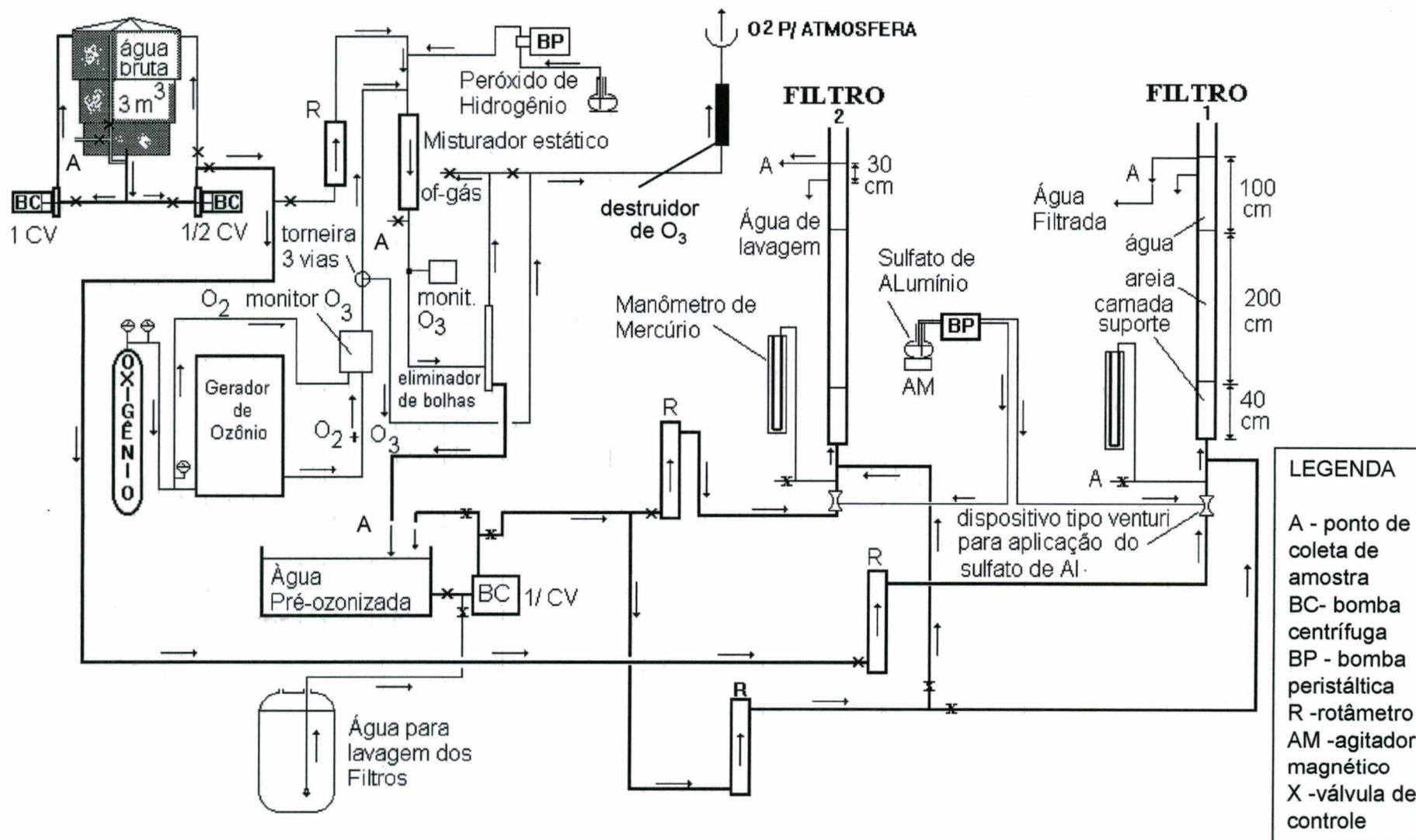


Figura 34 - Arranjo geral do Sistema Piloto



Figura 35 – Fotografia mostrando a parte inferior (camada suporte) dos filtros

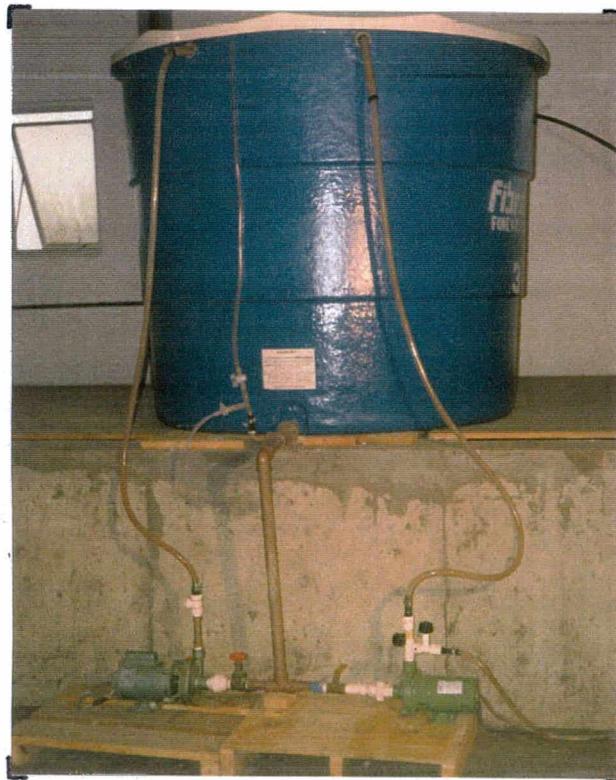


Figura 36 – Fotografia do Reservatório de Água Bruta com bombas de recirculação

4.1.5 Unidade de geração de ozônio

O gerador de ozônio utilizado é fabricado pela Trailigaz, modelo LABO-6 LO, e é do tipo LABOR BY AIR OR OXYGEN, ou seja, produz ozônio a partir do ar atmosférico ou de oxigênio engarrafado. A produção de Ozônio ocorre pelo efeito Corona e a capacidade é de 10gO₃/h e concentração de 18gO₃/m³ a partir de ar comprimido, e 22gO₃/h em concentração de 40gO₃/m³ a partir de oxigênio engarrafado. O equipamento possui tamanho reduzido pois trabalha com pressões entre 7 e 8 atm. Todas as partes móveis são de aço inoxidável e as linhas (mangueiras) de ozônio/ar são de teflon. O sistema de secagem do ar é feito por adsorção em alumínio ativado, e a regeneração térmica do alumínio é automática com duração aproximada de 1 minuto. A produção de ozônio é controlada por ajuste na descarga elétrica, o qual é feito manualmente numa escala de 0 a 100% da produção máxima. Como trabalha com tensões elevadas, o equipamento utiliza transformador monofásico de alta tensão e o gerador de ozônio é resfriado por circulação contínua de água. Neste trabalho o ozônio foi gerado a partir de oxigênio puro, fornecido pela empresa White Martins. As Figuras 37 e 38 mostram o gerador e os principais dispositivos de controle desta unidade.

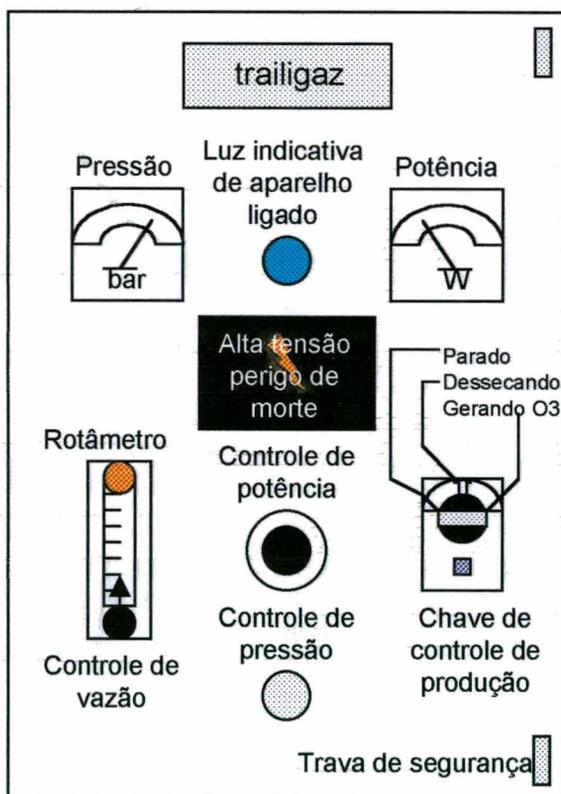


Figura 37 – Vista frontal do gerador de ozônio com dispositivos de controle

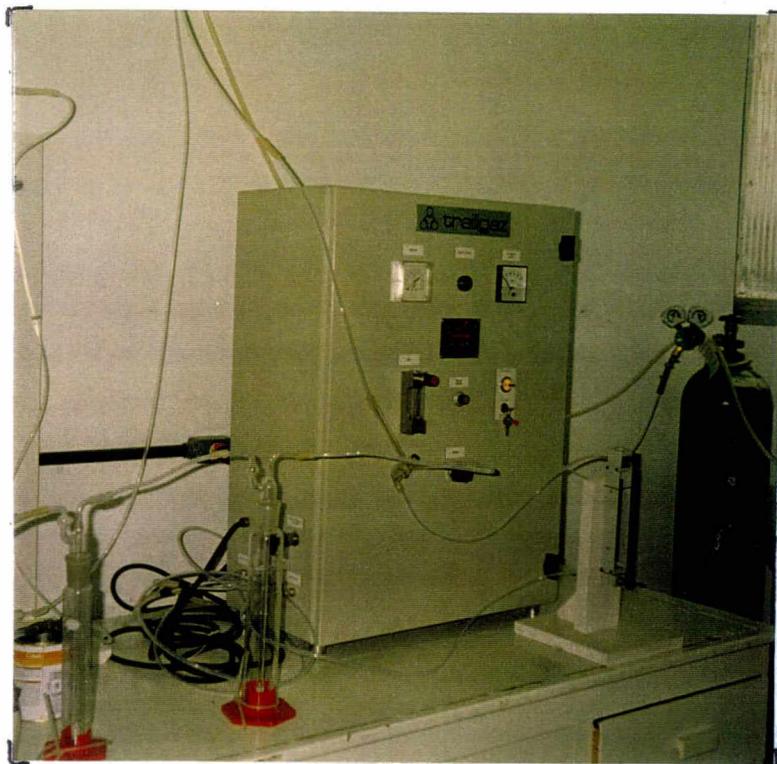


Figura 38 - Fotografia da unidade de geração de ozônio com alguns acessórios

4.1.6 Unidade de transferência de ozônio para a água

O ozônio foi aplicado na água por injeção direta em linha, imediatamente a montante de um misturador estático (Figuras 24 e 39), onde ocorria a transferência. A relação de vazão entre gás (Q_g) e água (Q_a) utilizada foi : $Q_g / Q_a = 0,10$. Esta unidade também foi utilizada para aplicação, em alguns testes, da solução de peróxido de hidrogênio. Neste caso, o ponto de aplicação de peróxido de hidrogênio fica situado a montante do ponto de aplicação do ozônio, o que pode ser visualizado nas Figuras 34 e 39. O controle da vazão de água e de gases foi feito através de válvulas (de pressão e de agulha respectivamente) e rotâmetros. O excesso de ozônio foi destruído em destruidor catalítico.

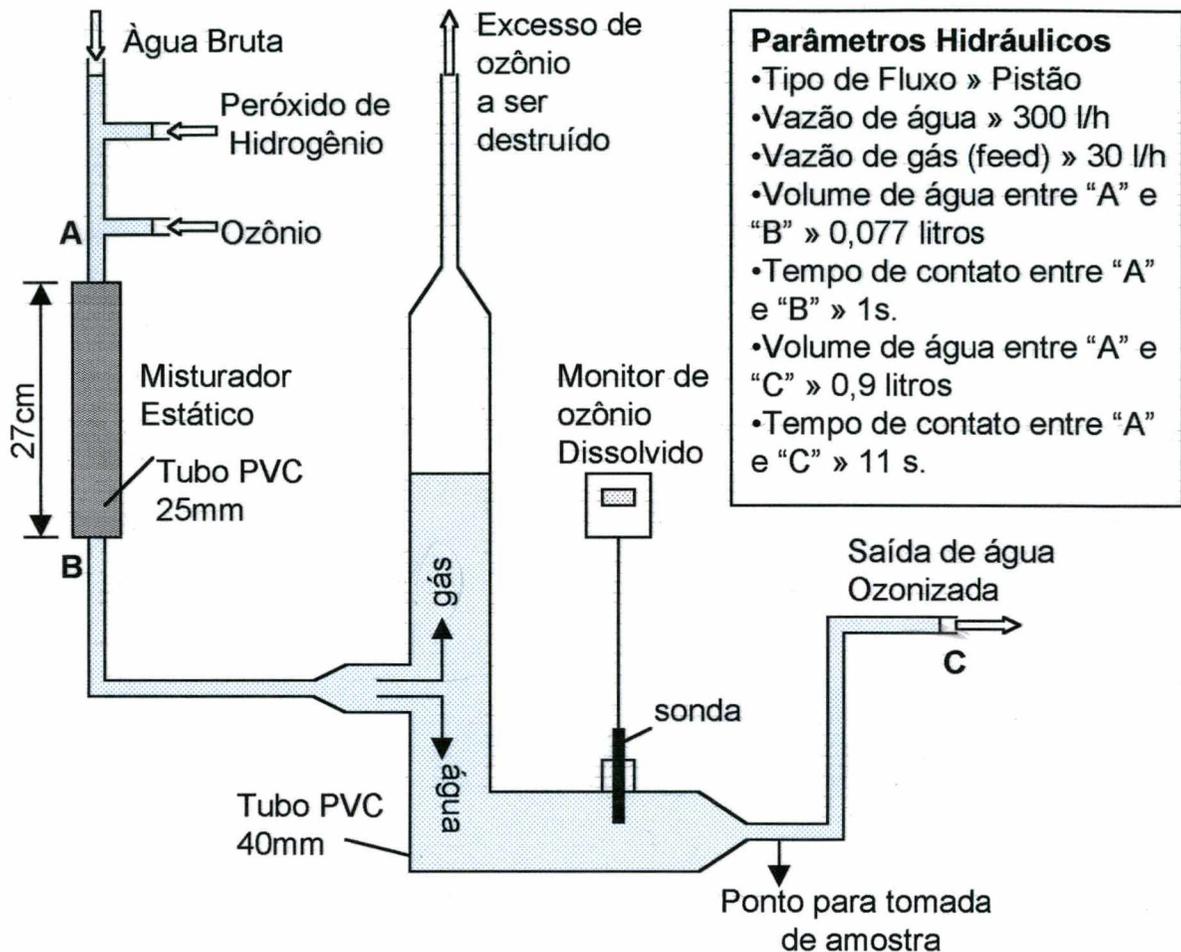


Figura 39 – Esquema de funcionamento da unidade de transferência de ozônio

4.1.7 Funcionamento do piloto

A alimentação do sistema piloto com água foi feita por bombeamento. A água bruta foi recalçada por uma bomba submersível, a partir da câmara de mistura das águas do Rio Cubatão Sul e Vargem do Braço (chegada na ETA da CASAN antes de receber o coagulante - sulfato de alumínio), até o reservatório de água bruta. Após esta etapa, foi adicionado uma quantidade conhecida de agrotóxico na água. Parte desta água bruta, já com agrotóxico, foi encaminhada por bombeamento, para a unidade de transferência de ozônio. Após receber ozônio, a água foi encaminhada para um segundo reservatório (reservatório de água ozonizada), e posteriormente submetida ao processo de filtração direta ascendente. A outra parte da água, sem receber ozônio, foi também submetida ao processo de filtração direta ascendente. Para um melhor controle operacional do sistema, o piloto foi equipado com monitor da concentração de ozônio na fase gasosa, monitor do residual de ozônio na água, e turbidímetros de processo (medição em contínuo). A concentração de ozônio no gás excedente (off-gas), foi determinada pelo método iodométrico.

4.2 ÁGUA BRUTA

4.2.1 Considerações gerais

As informações coletadas são referentes às características físicas e químicas das águas dos rios Cubatão Sul e Vargem do Braço. Os dados, na sua maioria, foram obtidos junto a CASAN, e os demais, por meio de análises feitas no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. A variação da cor e turbidez são de fundamental importância para o processo de tratamento pela Filtração Direta, sendo um fator determinante para a sua viabilidade. Os parâmetros citados estão intimamente relacionados com os escoamentos superficiais, responsáveis pelo carreamento de solo e nutrientes para o leito dos rios, e o revolvimento do próprio leito e margens. O aspecto considerado, estabelece o vínculo entre cor e turbidez e a aplicação de defensivos agrícolas nas culturas da região, sobretudo às localizadas em várzeas. Outros parâmetros como alcalinidade, dureza e pH, são importantes no processo de coagulação-floculação, e também para a utilização do ozônio.

4.2.2 Características físico-químicas

As Figuras 40 e 41 mostram os valores máximos mensais de cor aparente e turbidez, para os rios Cubatão Sul e Vargem do Braço (Pilões) respectivamente. Uma rápida análise nas figuras citadas, permite constatar que picos de cor e turbidez ocorrem nos períodos chuvosos, como os meses de dezembro, janeiro e fevereiro, e com menor frequência, em setembro e outubro. Na maior parte do ano, cor e turbidez são inferiores a 100 unidades, e em qualquer época, a cor aparente é superior a turbidez para ambos os rios, sendo maior a relação cor aparente / turbidez para o rio Vargem do Braço. Os dados citados são referentes ao período compreendido entre os anos de 1991 a 1995. Segundo a CASAN, dados mais recentes (1988 e 1999) tem revelado no entanto, ocorrência de picos mais elevados de cor e turbidez, decorrentes do processo de ocupação da bacia. Entre os meses de dezembro/1998 e março/1999, por exemplo, foram registradas para as águas do rio Cubatão Sul, pelo menos três ocorrências de valores de turbidez da ordem de 600 NTU, e valores de cor aparente em torno de 1000 uc. No mesmo período, o rio Vargem do Braço também apresentou com frequência semelhante cor aparente da ordem de 400 uc. As Figuras 42 e 43 mostram a variação mensal do pH, dureza e alcalinidade para os mananciais referidos anteriormente.

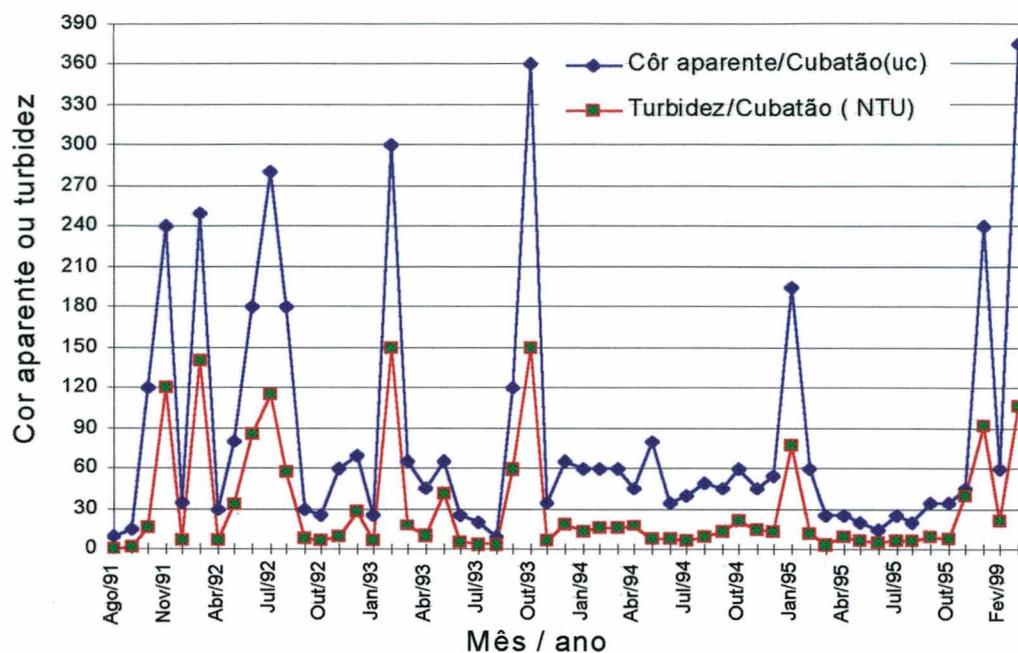


Figura 40 – Valores máximos mensais de cor aparente e turbidez para o rio Cubatão Sul

Fonte: CASAN.

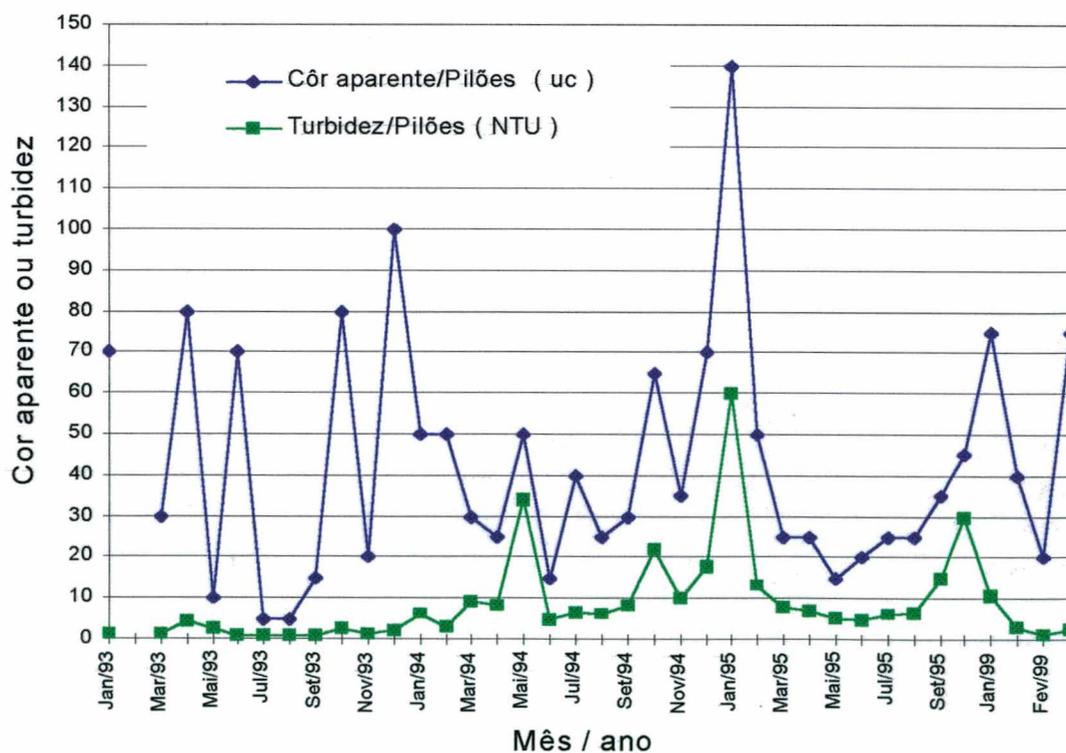


Figura 41 – Valores máximos mensais de cor aparente e turbidez para o rio Vargem do Braço (Pilões).

Fonte: CASAN.

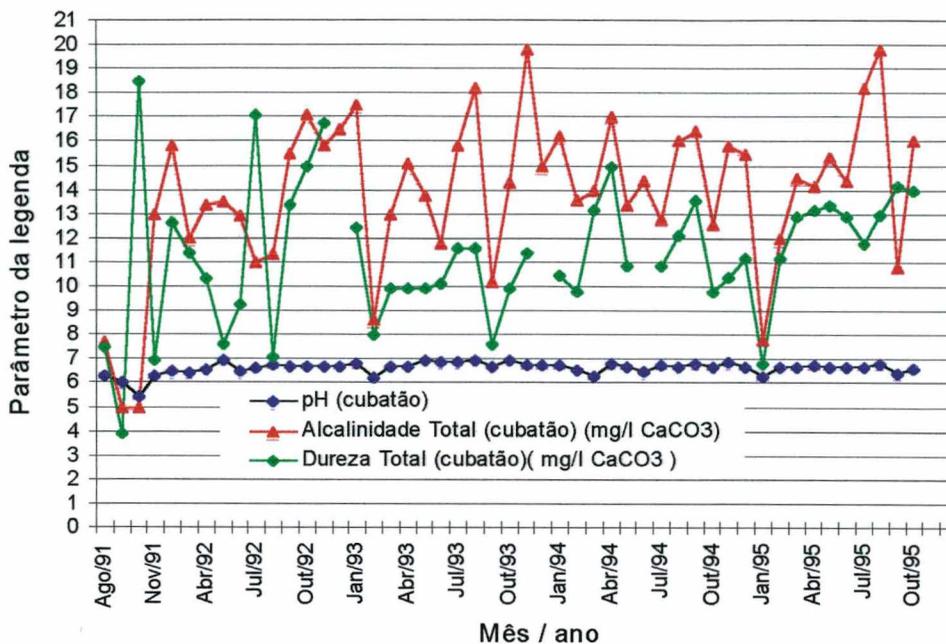


Figura 42 - Características químicas do rio Cubatão Sul, correspondente aos dias em que foram analisadas a cor aparente e turbidez indicadas na Figura 40.

Fonte: CASAN.

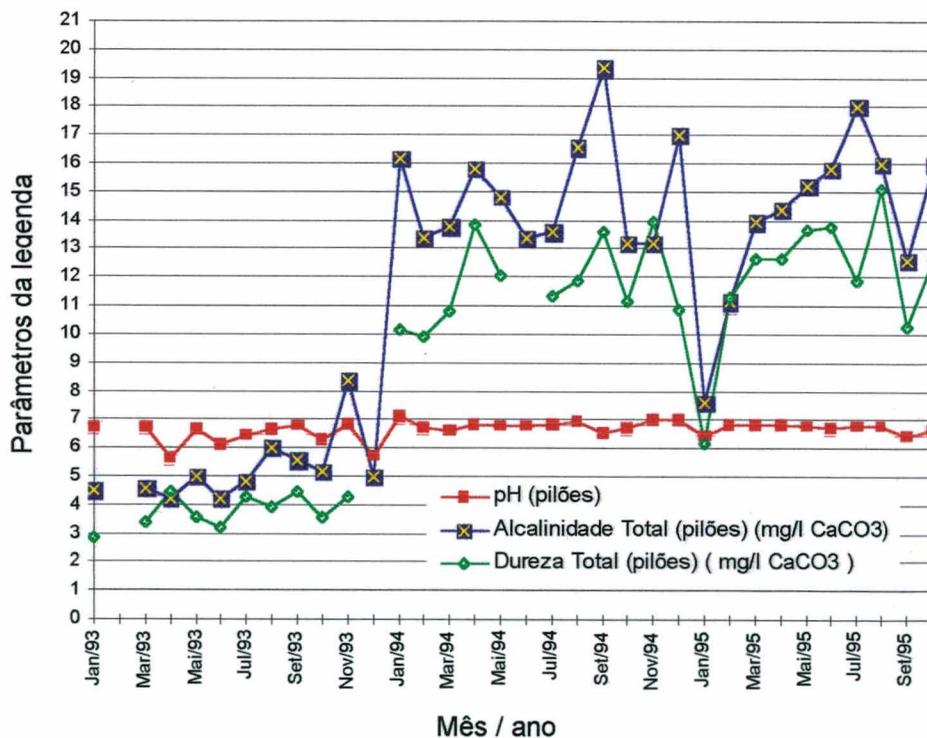


Figura 43 - Características químicas do rio Vargem do Braço (Pilões), correspondente aos dias em que foram analisadas a cor aparente e turbidez indicadas na Figura 41.

Fonte: CASAN.

Analisando as Figuras 42 e 43, verifica-se que o pH situa-se na maior parte do tempo, abaixo da neutralidade, oscilando entre 6,5 e 6,8 para ambos os rios. A

ocorrência de valores menores de pH (próximos de 6,0), é verificada com menor frequência nos mananciais em questão, notadamente nas épocas em que as águas se mostram mais turvas e coloridas. No rio Vargem do Braço este aspecto é mais pronunciado, pois a cor é predominantemente de natureza húmica (substâncias húmicas possuem caráter ácido). A alcalinidade é relativamente baixa, fato que obriga a CASAN em certas épocas, utilizar cal para melhorar as condições de coagulação / floculação. A dureza também é muito baixa, aspecto que influencia o processo de ozonização das águas. Os teores de ferro, embora não mostrados nas figuras citadas, são freqüentemente inferiores a 1,0 mg/l para os dois mananciais. Nas análises realizadas em épocas anteriores e recentemente, não foi detectado a presença de manganês, ou foi encontrado em teores muito baixos, por esta razão não são apresentados resultados. Os dados relativos aos agrotóxicos encontrados nas águas do rio Cubatão Sul e Vargem do Braço são mostrados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Concentrações de agrotóxicos encontrados nas águas do rio Cubatão Sul e Vargem do Braço (Pilões)

Orig. da água*	Ponto da Coleta **	Tipo de água	Análise número	COLETA		Chuvvas últimas 24 hs	COMPOSTO ENCONTRADO					
				DATA	hora		NOME e CONCENTRAÇÃO (µg / litro)					
							BHC	Aldrin	Lindano	TDE	DDT	Heptachlor
2	represa	bruta	3226	15/7/83	15:30	-	0,0046	0,0031	ND	ND	ND	ND
1	canal ad.	bruta	3699	5/12/83	08:00	-	0,0057	ND	0,0036	0,11	ND	ND
3	R1	tratada	3694	6/12/83	8:40	-	0,003	0,014	ND	ND	ND	ND
2	canal ad.	bruta	5024	19/11/84	16:30	-	0,005	0,001	ND	ND	0,061	ND
1	ponto 1	bruta	5780	18/10/85	12:45	-	<0,001	ND	<0,001	ND	ND	ND
2	represa	bruta	28	6/1/86	-	-	<0,001	ND	ND	ND	ND	ND
1	ponto 1	bruta	27	6/1/86	-	-	0,003	ND	<0,001	ND	ND	ND
1	ponto 1	bruta	109	13/2/86	14:25	-	ND	<0,001	ND	ND	ND	ND
2	represa	bruta	160	18/3/86	17:00	sim	0,052	0,015	0,013	ND	ND	0,069
1	ponto 1	bruta	161	18/3/86	15:20	sim	0,146	0,011	<0,001	ND	ND	0,086
1	ponto 1	bruta	255	14/4/86	14:40	sim	0,05	ND	ND	ND	ND	<0,01
1	ponto 1	bruta	531	19/8/86	14:50	não	<0,01	ND	ND	ND	ND	ND
2	represa	bruta	532	20/8/86	10:20	não	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND
2	trav. Cub	bruta	683	10/9/86	19:45	sim	ND	<0,01	ND	ND	ND	ND
2	represa	bruta	738	13/10/86	17:05	não	<0,01	0,37	ND	ND	ND	ND
1	-	bruta	739	13/10/86	-	-	<0,01	ND	ND	ND	ND	ND
2	represa	bruta	238	17/5/88	17:15	-	<0,01	ND	ND	ND	ND	ND
1	ponto 1	bruta	276	13/6/88	14:50	sim	<0,01	ND	ND	ND	ND	ND
2	represa	bruta	610	21/11/88	17:45	não	ND	ND	ND	ND	ND	<0,01
Padrões de Potabilidade Portaria 36 / MS 19/01/90							0,01	0,03	3		1	0,1

Fonte: CASAN - Laudos de análise de pesticidas

Origem da Água: * 1 - rio Cubatão Sul; 2 - rio Vargem do Braço; 3 – Tratada;

Ponto da Coleta ** **ponto 1** – ponto de tomada no rio Cubatão Sul localizado onde a adutora do rio Vargem do Braço cruza aquele rio; **represa** – lago formado pelo barramento das águas do rio Vargem do Braço; **canal ad.** – canal de adução de água bruta (na saída da represa do rio Vargem do Braço, ou canal que alimenta as bombas de captação no rio Cubatão Sul); **trav. Cub.** – ponto de tomada em uma das adutoras do rio Vargem do Braço, situado no local onde a mesma cruza sobre o rio Cubatão Sul.

Observando os dados da Tabela 2, percebe-se que na maioria dos casos as concentrações encontradas são inferiores aos limites estabelecidos pela portaria nº 36 de 19/01/90 – MS para água potável.

Tabela 3 - Concentrações de agrotóxicos encontrados nas águas do rio Cubatão Sul

COLETA			COMPOSTO ANALISADO – CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS em (µg / litro)								
data	Nº	ponto	Methomil	3H-Carbofuran	Aldicarb	Carbofuran	Carbaryl	Simazina	Atrazina	Methiocarb	Promecarb
Julho/97	4	1	ND	ND	ND	5,59	2,16	0,01	0,05	0,55	ND
Julho/97	4	2	ND	ND	ND	6,15	2,02	0,02	0,65	0,47	ND
Julho/97	4	3	ND	ND	ND	8,49	2,88	0,02	0,16	0,50	ND
Julho/97	4	4	ND	ND	ND	3,66	1,89	0,05	0,14	0,63	ND
Julho/97	4	5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Julho/97	5	1	ND	ND	ND	20,15	1,56	0,02	0,17	1,56	ND
Julho/97	5	2	ND	7,00	3,07	7,96	1,97	0,02	0,09	0,63	ND
Julho/97	5	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Julho/97	5	4	ND	424,40	ND	18,29	0,64	0,04	0,18	1,08	ND
Julho/97	5	5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	ND
			COMPOSTO ANALISADO – CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS em (µg / litro em Parathion)								
data	Nº	ponto	Methomil	3H-Carbofuran	Aldicarb	Carbofuran	Carbaryl	Methiocarb	Promecarb	Carbamatos Totais	* CONAMA Res. Nº 20
Julho/97	4	1	ND	ND	ND	6,65	2,83	0,64	ND	10,12	10
Julho/97	4	2	ND	ND	ND	7,32	2,64	0,55	ND	10,51	10
Julho/97	4	3	ND	ND	ND	10,10	3,76	0,59	ND	14,45	10
Julho/97	4	4	ND	ND	ND	4,35	2,47	0,74	ND	7,56	10
Julho/97	4	5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10
Julho/97	5	1	ND	ND	ND	23,97	2,04	1,82	ND	27,82	10
Julho/97	5	2	ND	8,37	4,25	9,47	2,58	0,74	ND	25,41	10
Julho/97	5	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10
Julho/97	5	4	ND	ND	ND	21,76	0,83	1,26	ND	23,85	10
Julho/97	5	5	ND	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10

Fonte: UFSC – Estudo de contaminação das águas do rio Cubatão Sul por carbamatos e triazinas – por Laurence A P. Gicquel - 1997 a 1998

* Segundo Resolução Nº 20 do CONAMA, para rios Classe 2 o limite para carbamatos totais é 10,0 µg /litro em parathion.

Pontos de coleta: 1- Ponte pencil (passagem de veículos leves); 2- Embocadura do canal de captação da CASAN; 3 - Ponte de concreto à 800m da captação da CASAN; 4-Ponte de concreto à 3.000m da captação da CASAN; 5 -Propriedade rural em Caldas do Norte – um afluente do rio Cubatão Sul.

OBS: Em coleta isolada do dia 27/05/98 foi detectado 2,16 µg /litro de carbofuran no rio Cubatão Sul (no ponto nº 3). Entre os pontos de coleta indicados nesta tabela, apenas o ponto 1 fica situado à jusante da captação da CASAN.

Os dados constantes na Tabela 3 foram obtidos por pesquisadores do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC (GICQUEL, L.A P. e LEÃO, J.C. 1997), através de um projeto de pesquisa sobre tecnologias para o desenvolvimento sustentável da bacia do rio Cubatão Sul. Conforme pode ser visto na tabela citada, o princípio ativo carbofuran aparece com boa frequência, e a concentração de carbamatos totais, freqüentemente ultrapassa os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 20 para rios Classe 2.

4.3 PLANO DE TRABALHO

O plano de trabalho foi elaborado com o objetivo de estudar o tratamento de águas contaminadas por agrotóxicos, pelo processo de ozonização, utilizando posteriormente a Filtração Direta Ascendente, tal como ocorre na Estação de Tratamento de Água (ETA) da Região Conurbada de Florianópolis (RCF). A figura 44 representa esquematicamente as diretrizes básicas dos trabalhos desenvolvidos, sobre as quais são cabíveis as seguintes considerações:

- O Carbofuran foi o agrotóxico escolhido por ter sido encontrado nas águas do rio Cubatão Sul com frequência e concentrações significativas, conforme mostrado na Tabela 3, e por ser um inseticida Classe I, portanto extremamente tóxico;
- As concentrações de agrotóxico citadas (80, 130 e 200 $\mu\text{g} / \text{l}$), foram adotadas inicialmente com base em citações de literaturas sobre mananciais fortemente contaminados. Posteriormente, foi constatado que no rio Cubatão Sul as concentrações encontradas eram menores. Entretanto, devido a quantidade limitada de análises indicando as reais concentrações encontradas, não cobrindo os 12 meses do ano, optou-se por manter as concentrações inicialmente elencadas, realizando sim, um número maior de ensaios para a concentração de 80 $\mu\text{g} / \text{l}$. Os valores de concentração referidos são apenas indicativos da ordem de grandeza, pois num sistema piloto e com o volume de água bruta trabalhado, seria praticamente impossível preparar amostras com tamanha precisão;
- As dosagens de ozônio aplicadas, decorrem de estudos já desenvolvidos citados na revisão bibliográfica. Valores acima de 4,0 mg O_3 / l são reportados para degradação de agrotóxicos, porém, indo ao encontro do objetivo principal deste trabalho, que é avaliar o efeito da ozonização sobre o agrotóxico em pauta, quando são aplicadas dosagens de ozônio normalmente consideradas benéficas para o processo de clarificação das águas, optou-se por não ultrapassar aquele valor;
- A relação peróxido de hidrogênio / ozônio adotada, também decorre de estudos já desenvolvidos citados na revisão bibliográfica, os quais reportam bons resultados ao valor utilizado.

Agrotóxico estudado	Concentração do Agrotóxico $C_i = (\mu\text{g} / \text{litro})$	Dosagem de Ozônio na Água $O_{zi} = (\text{mg} / \text{litro})$	Peróxido de Hidrogênio / Ozônio (mg / mg)
Produto comercial : DIAFURAN 50 Princípio ativo: CARBOFURAN	$C_1 = 80$	$O_{Z1} = 1,0$	0,25
	$C_2 = 130$	$O_{Z2} = 2,5$	0,25
	$C_3 = 200$	$O_{Z3} = 4,0$	0,25

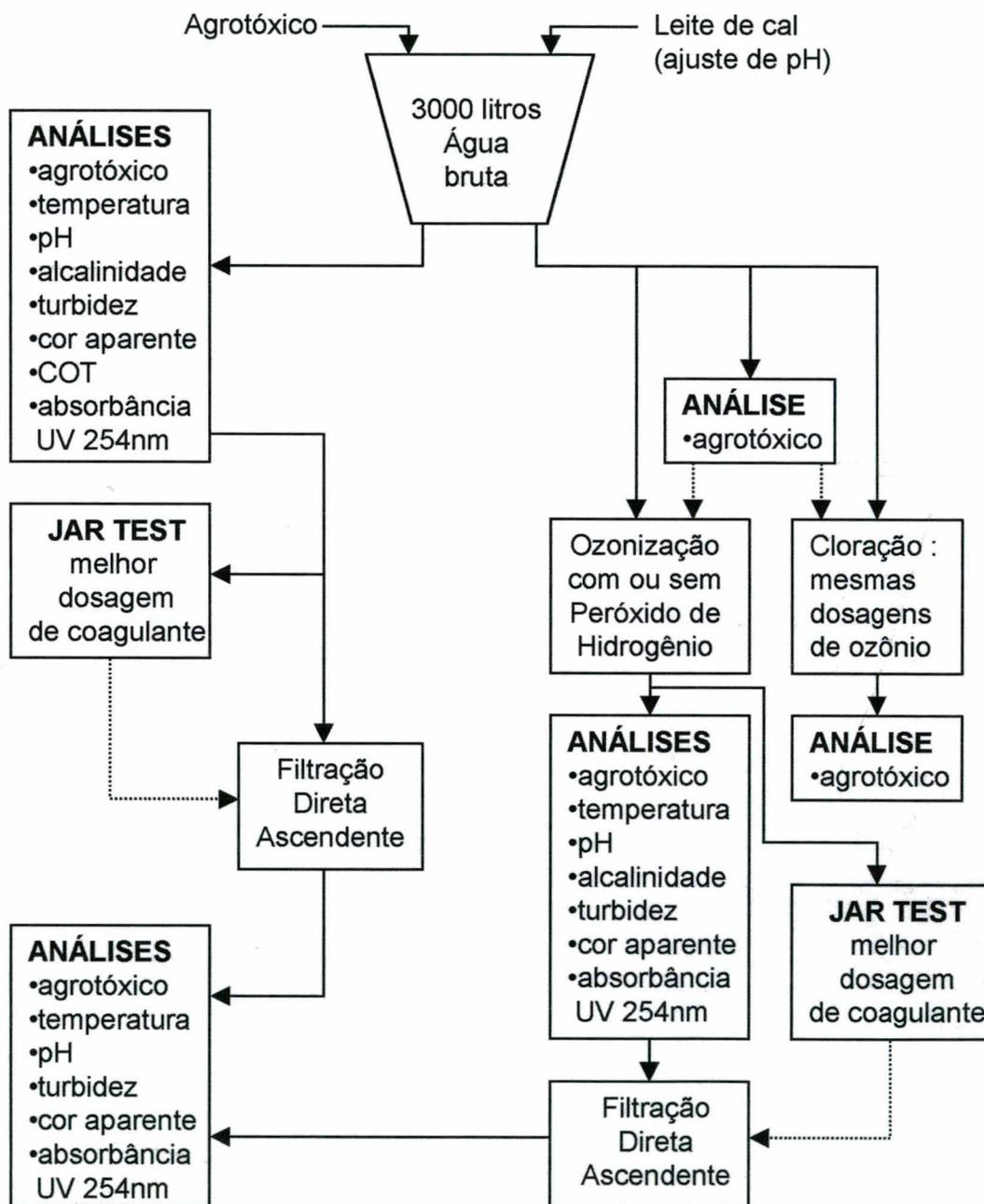


Figura 44 – Plano de Trabalho

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

4.4.1 Considerações gerais

As análises envolvendo cromatografia líquida (determinação das concentrações de agrotóxicos), e as análises de COT (carbono orgânico total), foram realizadas no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. As demais análises foram efetuadas no próprio local de instalação do sistema piloto.

Vários fatores podem interferir nos procedimentos analíticos, especialmente quando se trata de análises de agrotóxicos. Além do alto grau de pureza dos reagentes, os métodos e a limpeza das vidrarias merecem especial atenção.

4.4.2 Parâmetros, Métodos e Reagentes

1 Agrotóxicos:

Limpeza de vidrarias

- a) Lavagem inicial com água destilada (5 x) - enxágues
- b) Lavagem com detergente DETERTEC 7 aquecido ($\pm 50^\circ \text{C}$) (4 a 5 x) com escovação das paredes do frasco
- c) Lavagem com água destilada para remoção do detergente (5 x)
- d) Lavagem com água destilada aquecida ($\pm 50^\circ \text{C}$) para remoção de possíveis resíduos de detergente (1 x)
- e) Lavagem com água ultrapura (1 x)

Secagem dos frascos em estufa a $\pm 50^\circ \text{C}$ durante cerca de 3 horas.

Principais procedimentos de análise baseado no Método EPA-8318

coleta: Amostra coletada em frascos de vidro âmbar (1 litro) , com tampa roscada e borracha de vedação;

preservação: Acidificação com ácido cloroacético 0,1N, até pH próximo de 4, seguida de refrigeração a 4°C (gelo) e posteriormente 0°C (freezer), em local escuro;

preparação da amostra: Filtragem em filtro de acetato de celulose $0,45\mu\text{m}$ - Schleicher & Schuell ref. FP. 030/2;

Separação: Cromatógrafo HP série 1050. - Coluna de fase reversa , 15 cm, 4,6 mm, octadecil $5\mu\text{m}$ - (módulo PCX 5100 da Pickering Laboratories);

Detecção - Detector fluorescente com derivatização pós-coluna (módulo HP modelo 1046A).

Reagentes- Foram utilizados somente reagentes grau HPLC ou grau Pesticida

- 2 Turbidez:** A leitura é instrumental e baseada na Nefelometria. Turbidímetro de bancada HACH modelo 2100 N.
- 3 Cor aparente:** Leitura instrumental e baseada na comparação com discos padrões. Colorímetro NESSLER QUANTI 2000.
- 4 pH :** Leitura é instrumental. pH metro digital ORION modelo 20A.
- 5 Temperatura:** Termômetro de mercúrio.
- 6 Alcalinidade:** Método titulométrico com uso de indicadores.
- 7 Absorbância 254 nm:** Leitura instrumental em espectrofotômetro, UV Visível. DR 4000 - HACH, com cubeta de 1,0 cm.
- 8 Concentração de ozônio na fase gasosa:** Leitura instrumental (monitor PCI CONTROL), e também titulométrica com a utilização do método iodométrico, de acordo com o Standard Methods 1989. (ver item 3.4.5).
- 9 Ozônio residual na água:** Leitura instrumental (monitor ROSEMOUNT ANALITCAL), e também com a utilização do método Indigo Carmim, com leitura da absorbância em 600 nm em espectrofotômetro DR 4000 - HACH. (ver item 3.4.5).
- 10 COT:** Leitura instrumental. Aparelho TOC-5000A- SHIMADZU.

Os reagentes utilizados nas análises dos parâmetros acima (exceto agrotóxicos) foram grau PA.

4.5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Preparo da água bruta: A alimentação do sistema piloto com água foi feita por bombeamento. Para cada teste realizado os reservatórios de água bruta e água ozonizada foram primeiramente lavados (paredes e fundo) com água clorada, e secos com auxílio de bomba e panos. A água foi recalçada por uma bomba submersível, a partir da câmara de mistura das águas do Rio Cubatão Sul e Vargem do Braço (chegada na ETA da CASAN antes de receber o coagulante - sulfato de alumínio), até o reservatório de água bruta. É conveniente lembrar que a CASAN adotava na época dos testes, a pré-cloração das águas do rio Cubatão Sul. O ponto de aplicação do cloro estava localizado próximo da embocadura do canal de adução a cerca de 100 m do sistema de bombeamento para a ETA. Para evitar possíveis interferências do desenvolvimento dos trabalhos, a coleta de água bruta era feita 2 horas após a pré-cloração ter sido desligada, tempo estimado para a completa renovação da água do canal citado.

Como os testes foram realizados em datas diferentes, a água apresentou certas variações nas suas propriedades físicas e químicas. O primeiro tratamento aplicado à água bruta, foi o ajuste do pH com leite de cal, procurando mantê-lo próximo de 7,0. Após esta etapa, para uma volume conhecido de água bruta no reservatório, foi adicionado uma quantidade conhecida de agrotóxico (produto comercial granular, previamente dissolvido em água destilada). A concentração resultante foi previamente estimada por cálculos e posteriormente determinada por cromatografia. As soluções de cal utilizadas foram preparadas com o produto comercial utilizado na Estação de Tratamento de Água referida anteriormente. O reservatório de água bruta foi dotado de um sistema de recirculação, com bombas, garantindo assim a homogeneidade da mistura. O agrotóxico utilizado, cuja fórmula estrutural pode ser vista na Figura 10, possui as seguintes características:

Nome comercial : DIAFURAN 50 - Hoko do Brasil Ltda.

Elemento ativo : CARBOFURAN

Composição : 2,3 dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil - metil carbamato (carbofuran) 50 g/kg

classe: INSETICIDA - NEMATICIDA do grupo dos CARBAMATOS Incompatível com produtos alcalinos, tais como os cúpricos

Apresentação: granulado

Classe Toxicológica : I

Solubilidade em água: 351 mg/l

Coefficiente de adsorção no solo: Koc = 22

Ozonização: Parte da água bruta, já com agrotóxico, foi encaminhada por bombeamento, para a unidade de transferência de ozônio, passando antes por um rotâmetro para medição de vazão. A vazão de água na unidade citada foi fixada em 300 l/h, e a vazão de gás ozônio, em 30 l/h (21°C e 1kgf/cm²). Após receber ozônio (durante aproximadamente 5 segundos), a água foi encaminhada para um segundo reservatório (reservatório de água ozonizada), e posteriormente submetida ao processo de filtração direta ascendente (FILTRO 2 na Figura 34). Os principais procedimentos durante as etapas de ozonização foram:

- a) Colocação do gerador de ozônio em funcionamento por um período de aproximadamente uma hora, ou até ser constatada estabilidade na leitura através do monitor (já calibrado pelo método iodométrico), enviando o gás gerado para o destruidor;
- b) Após ser obtido um gás com a concentração desejada e estável, era iniciada a ozonização da água, em caráter prévio, desviando a água para o sistema de drenagem, enquanto era determinada, pelo método iodométrico, a concentração do gás não transferido para a água (off-gas). Se a concentração transferida para a água estivesse de acordo com a concentração programada para o ensaio, a ozonização prosseguia e a água passava a ser armazenada no reservatório de água ozonizada;
- c) Nas etapas de ozonização utilizando peróxido de hidrogênio, o procedimento adotado foi o mesmo descrito nos itens a) e b) anteriores, exceto pela adição do próprio composto citado. É importante ressaltar que a solução de peróxido de hidrogênio foi preparada por diluição a partir de uma solução PA, e injetada em linha, por bomba tipo pistão.

A determinação da concentração de ozônio dissolvido na água foi feita pelo método Indigo Carmim e instrumentalmente, apenas em alguns testes iniciais. Durante estes testes, principalmente com adição de peróxido de hidrogênio, constatou-se que o residual de ozônio na água era muito pequeno (0,1 a 0,3 mg/l) durante os primeiros 11 segundos de contato do sistema de transferência, tornando imprecisa as medições e calibração do monitor. Por se tratar de um sistema de ozonização em contínuo, julgou-se conveniente controlar o processo apenas através da quantidade transferida para a água.

Jar Test: Estes ensaios foram feitos com água ozonizada e com água não ozonizada, de acordo com os seguintes parâmetros:

- Solução de sulfato de alumínio PA, com concentração de 1%;
- Determinação apenas da melhor dosagem de coagulante, pois em função do pH da água bruta e das dosagens aplicada, o pH final de coagulação resultava quase sempre próximo de 6,0;
- Equipamento de Jar Test com 6 cubas de 2 litros, e dispositivo de extração simultânea de amostras (Figura 45);
- Mistura rápida: duração 1,0 minuto com gradiente $G = 100 \text{ s}^{-1}$, Mistura lenta: duração de 5,0 minutos com gradiente $G = 40 \text{ s}^{-1}$;
- Filtragem da amostra em papel filtro Whatman 40;

Foi considerado como melhor dosagem, a ser aplicada posteriormente nos filtros de areia, aquela que proporcionou um filtrado com turbidez inferior a 1,0 NTU e cor aparente igual ou inferior a 5 uc.



Figura 45 – Fotografia do aparelho de JAR TEST

Cloração: Algumas amostras receberam cloro, ao invés de ozônio, com o objetivo de avaliar sua ação sobre o carbofuran. A cloração foi feita com uma solução de Hipoclorito de Cálcio a 1%, preparada a partir de produto comercial com teor de cloro ativo de 65% (determinado em laboratório). As dosagens aplicadas foram as mesmas de ozônio, ou seja, 1,0, 2,5 e 4,0 mg/l, pois a pré-cloração das águas do rio Cubatão Sul, feita pela CASAN, oscila em torno de 4,0 mg/l. O procedimento adotado foi:

- a) Coleta de um (1) litro de água bruta em vidro âmbar com tampa roscável e rolha de vedação. As coletas eram feitas nos horários em que estava sendo executada a ozonização com a concentração de ozônio correspondente;
- b) Adição do cloro com pipeta, e homogeneização da amostra por inversões no frasco;
- c) Repouso da amostra (tempo de contato) por 30 minutos;
- d) Decloração da amostra (apenas algumas amostras) com adição de tiosulfato de sódio (83 mg/l – protocolo USEPA 531.1);
- e) Acidificação da amostra com ácido cloroacético 0,1 N e refrigeração a 4°C, até o transporte da amostra para um freezer.

Nas amostras cloradas foi determinado apenas a concentração de agrotóxico.

Filtração Direta Ascendente: Ambas as águas, pré-ozonizadas ou não, após caracterização físico-química, conforme mostra a Figura 44, e determinação da melhor dosagem de coagulante por Jar Test, foram submetidas ao processo de filtração direta ascendente (Figura 34). A vazão de alimentação dos filtros (20,0 litros / hora, correspondendo a uma taxa de aproximadamente 170 m³/m².dia), foi controlada por rotâmetros.

A operação dos filtros foi feita de acordo com o seguinte procedimento:

- a) Abertura da descarga de fundo, permitindo o abaixamento do nível de água até aproximadamente 20 cm sobre o topo do leito filtrante;
- b) Lavagem durante 25 minutos com água tratada (filtrada e clorada), com taxa de 800 m³/m².dia;
- c) Controle da porosidade do meio granular através do acompanhamento do nível da areia (recompactação manual por batimentos na parede do filtro);
- d) Alimentação por bombeamento de água não ozonizada (Filtro 01) e água ozonizada (Filtro 02 – Figuras 33, e 34);
- e) Aplicação do coagulante por bomba peristáltica, com controle volumétrico da dosagem e também pelo pH de coagulação. A solução de sulfato de alumínio foi preparada com reagente PA;
- f) Após 15 minutos do início do bombeamento, tempo estimado para a renovação da água contida no interior do filtro, era coletada a primeira amostra, correspondendo ao tempo zero. A segunda amostra era coletada 15 minutos após a primeira, e as seguintes em intervalos de pelo menos 30 minutos com relação a anterior, até o filtro entrar em regime de produção, ou seja, produzir água com características semelhantes às obtidas em Jar Test após filtragem em papel filtro Whatman 40.

Coleta de Amostras: As coletas de amostras e os respectivos parâmetros analisados, foram feitas de acordo com o indicado na Figura 44. Para efeitos comparativos da ação do ozônio sobre o carbofuran, foram tomadas amostras de água ozonizada com e sem adição de peróxido de hidrogênio. As coletas para análise de agrotóxicos, tanto na etapa de pré-ozonização como na filtração, foram feitas no sistema conjugado de amostras, ou seja, coleta simultânea de amostras bruta / ozonizada ou ozonizada / filtrada para evitar distorções devido a possível degradação do composto. O procedimento de amostras conjugadas foi adotado, pois o intervalo de tempo entre as etapas de ozonização, para as diferentes dosagens de ozônio aplicadas, era às vezes superior a 12 horas. Sendo assim, sempre que era coletado uma amostra de água ozonizada, era também coletado uma nova amostra de água bruta, com o objetivo de determinar com a maior precisão possível, o efeito da ozonização.

Nos ensaios de Jar Test além da cor aparente e da turbidez, eram medidos também, os valores de pH e absorvância UV 254 nm da água filtrada. Na filtração direta ascendente, os parâmetros de controle citados na Figura 44, com exceção do agrotóxico, eram analisados tanto na água bruta, como na coagulada e filtrada, na mesma frequência, ou seja: no início da carreira do filtro (tempo zero), 15 minutos após o tempo zero, 30 minutos após o tempo zero, e as coletas subseqüentes com intervalo de pelo menos 30 minutos em relação a anterior.

Com exceção ao parâmetro COT, os demais parâmetros de qualidade da água bruta, foram monitorados diariamente durante a execução de cada teste, cuja duração variou de 2 a 3 dias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 EFEITOS DO OZÔNIO NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DAS ÁGUAS

O processo de clarificação das águas está intimamente relacionado com os processos de coagulação e floculação, os quais são freqüentemente avaliados pelas etapas subseqüentes de um sistema de tratamento, sendo neste caso em particular, a filtração. Os parâmetros utilizados nesta avaliação serão a cor aparente e a turbidez. Os testes, num total de 10 (dez), foram realizados no período de 12/02/98 à 20/10/98, e os valores médios das principais características físico-químicas das águas ensaiadas, podem ser vistos na Tabela 4. As características individuais destas mesmas águas, estão contidas nas Tabelas J1 a J10 do Anexo 01.

Tabela 4 – Características físico-químicas das águas testadas, antes e após a ozonização

Dose de ozônio »	Água bruta			**Água pré-ozonizada								
	0 mg/l			*1,0 ± 0,1 mg/l			*2,5 ± 0,1 mg/l			*4,0 ± 0,1 mg/l		
Parâmetro / valor	Máx.	Med.	Mín.	Máx.	Med.	Mín.	Máx.	Med.	Mín.	Máx.	Med.	Mín.
Cor aparente (uc)	80	45	15	60	38,5	15	50	31,5	10	50	28	15
Absorbância (UV 254 nm)	0,324	0,188	0,07	0,315	0,176	0,075	0,297	0,162	0,055	0,256	0,146	0,067
Turbidez (NTU)	10,9	7,36	5,07	10,2	7,07	4,47	10,6	7,22	3,54	13,9	7,66	3,72
pH	7,17	7,07	6,95	7,09	6,97	6,7	7,09	6,96	6,77	7,13	6,95	6,8
Alcal. Total (mg CaCO ₃ /l)	19	14,2	11	19	13,5	11	19	13,8	11	19	13,5	10
Temperatura (°C)	26,2	20	15	30,1	21,6	15	29,4	21,2	15	28,2	20,7	15
COT (mg/l)	14,2	6,7	0,84	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ozônio /COT (mg/mg)	0	0	0	1,19	0,28	0,07	2,98	0,71	0,17	4,76	1,14	0,28
Dureza total (mg CaCO ₃ /l)	25,6	23,8	22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

* Concentrações médias transferidas para a água

** Água que recebeu apenas ozônio (nenhum outro tratamento foi aplicado)

Os dados da Tabela 4 mostram que o processo de ozonização, para todas as dosagens de ozônio testadas, reduziu o nível médio de cor aparente das águas. Os percentuais de redução foram 14,4%, 30% e 37,7%, para as dosagens de 1,0, 2,5 e 4,0 mg O₃/l respectivamente. Observa-se também que a remoção de cor aparente cresceu com o aumento da relação Ozônio / COT.

Também pode-se perceber na Tabela 4 que a absorbância em UV 254nm diminuiu com o aumento da dosagem de ozônio. Este fato está associado provavelmente à ruptura pelo ozônio, de núcleos aromáticos responsáveis pela parcela de cor verdadeira, os quais absorvem este comprimento de onda (Langlais, et al. 1991). Por outro lado os valores médios de turbidez são baixos, e praticamente não foram alterados com a ozonização. A Figura 46 mostra os efeitos da ozonização sobre a cor aparente e a absorbância UV 254nm.

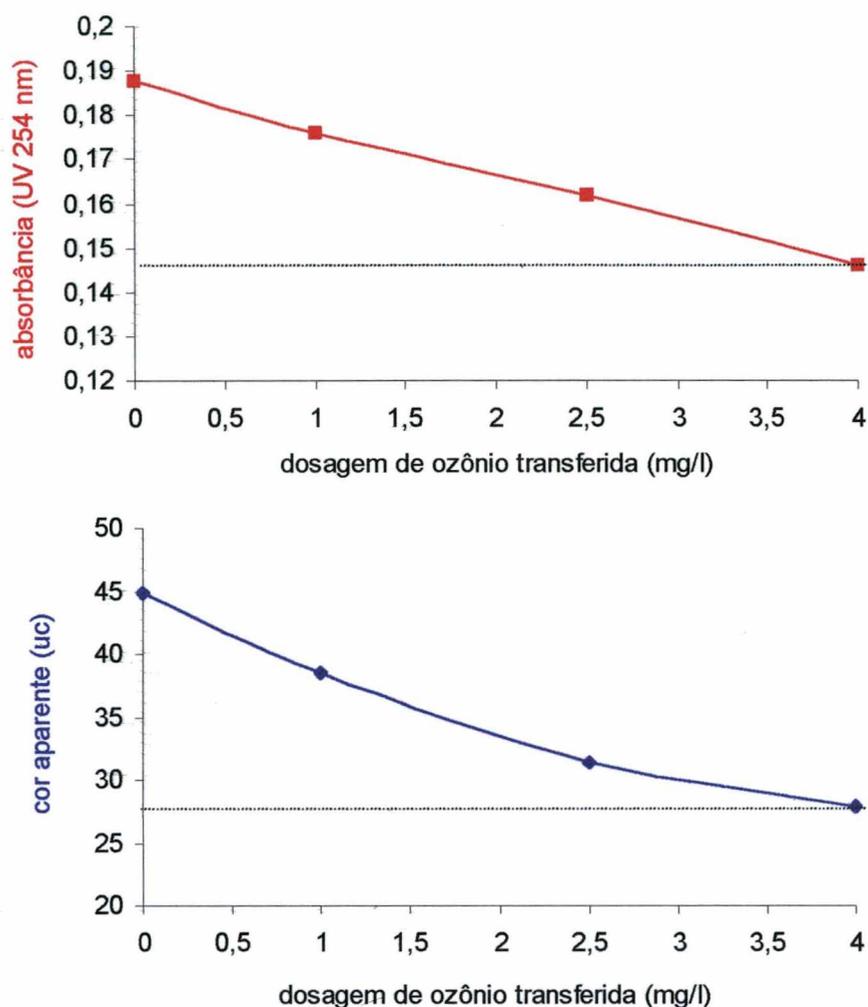


Figura 46 - Efeito da ozonização sobre a absorbância UV 254nm e a cor aparente para as características médias das águas citadas na Tabela 4.

A Figura 46 mostra que existe uma certa correlação entre absorbância UV 254nm e a cor aparente para as características médias da água em questão, evidenciando a existência de uma significativa fração verdadeira, na cor determinada. Este aspecto reforça, neste caso, a importância do parâmetro Absorbância UV 254nm, como avaliação da eficiência da remoção da matéria orgânica através da ozonização. Cabe lembrar que, de acordo com Langlais et al. (1991), de 30 a 50% do COD - Carbono Orgânico Dissolvido, é devido a presença de compostos responsáveis pela cor verdadeira, como os ácidos húmicos e fúlvicos.

5.1.1 Ensaios em Jar Test

Em cada teste realizado, tanto a água não ozonizada como as ozonizadas, foram submetidas ao teste dos jarros para determinação da melhor dosagem de coagulante. É oportuno ressaltar que o pH da água bruta foi inicialmente corrigido para valores próximos da neutralidade, conforme Tabela 4. Em função das dosagens de sulfato de alumínio aplicadas, o pH de coagulação resultou quase sempre entre 5,0 e 6,0 (ver Tabelas J1 a J10 - Anexo 01), região propícia para o processo de desestabilização de colóides através da adsorção-neutralização de cargas (Viana, 1997). Como esta faixa de pH também é indicada para a remoção de cor causada por substâncias húmicas (GERALD, A. Edwards and Amirtharajah, A 1985), não foram feitos testes para determinação do melhor pH de coagulação. As Figuras 47 e 48 mostram, respectivamente, os resultados sobre a redução da cor aparente e da turbidez para as águas testadas. Os valores plotados nas figuras citadas, referem-se às menores dosagens de coagulante que propiciaram uma água filtrada (em papel filtro Whatman 40), com valores de cor aparente igual ou inferior a 5,0 uc, e turbidez inferior a 1,0 NTU.

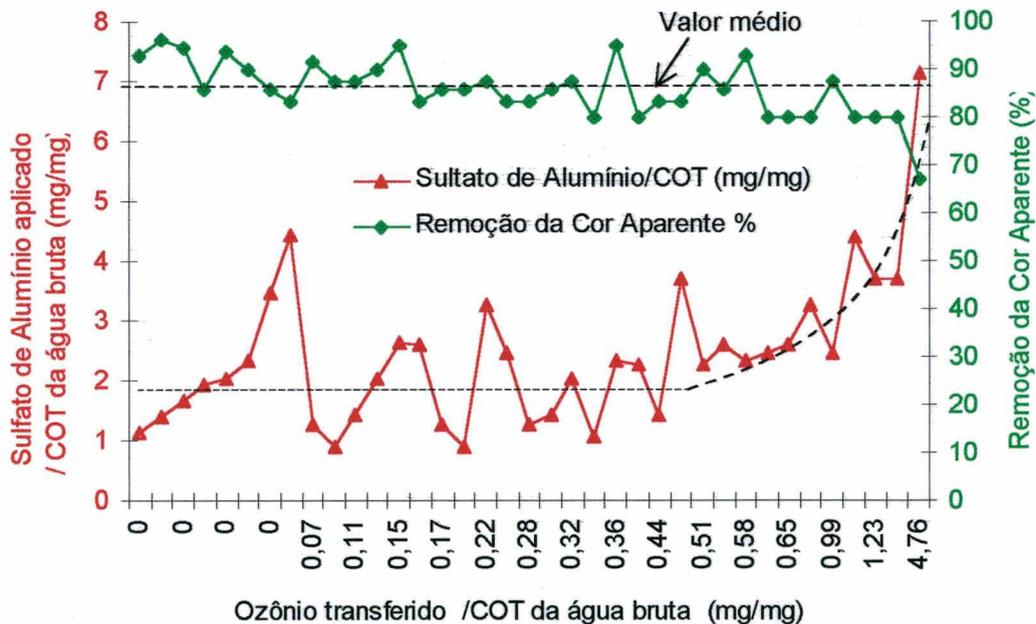


Figura 47 – Remoção da cor aparente em função das relações Ozônio / COT e Coagulante /COT.

A Figura 47 mostra que com o aumento da relação Ozônio / COT (eixo das abcissas), a partir de um certo valor (próximo de 0,6), a relação Coagulante / COT aumenta rapidamente para a manutenção dos níveis de remoção de cor. Este aspecto se deve provavelmente, a fragmentação excessiva pelo ozônio, de compostos orgânicos causadores de cor, formando núcleos polarizados, estabelecendo um sistema de difícil desestabilização pelo coagulante adicionado. Para um intervalo da relação Ozônio/COT de 0,07 a 0,51 aproximadamente, a dosagem de coagulante média foi da ordem de 2,0 mg Sulfato / mg COT, para manter os níveis de remoção da cor aparente.

O consumo médio de coagulante foi praticamente o mesmo tanto para as águas não ozonizadas (trecho inicial do eixo das abcissas com valor zero para a relação Ozônio / COT), como para as águas ozonizadas. Alguns testes no entanto, mostraram uma certa redução na dosagem de coagulante (Tabelas J3, J5 e J9 – Figuras JT3, JT5 e JT9 - Anexo 01). Este resultado está de acordo com o citado em Langlais, et al. (1991), segundo o qual, a cor remanescente num processo de ozonização, pode ter sua remoção dificultada.

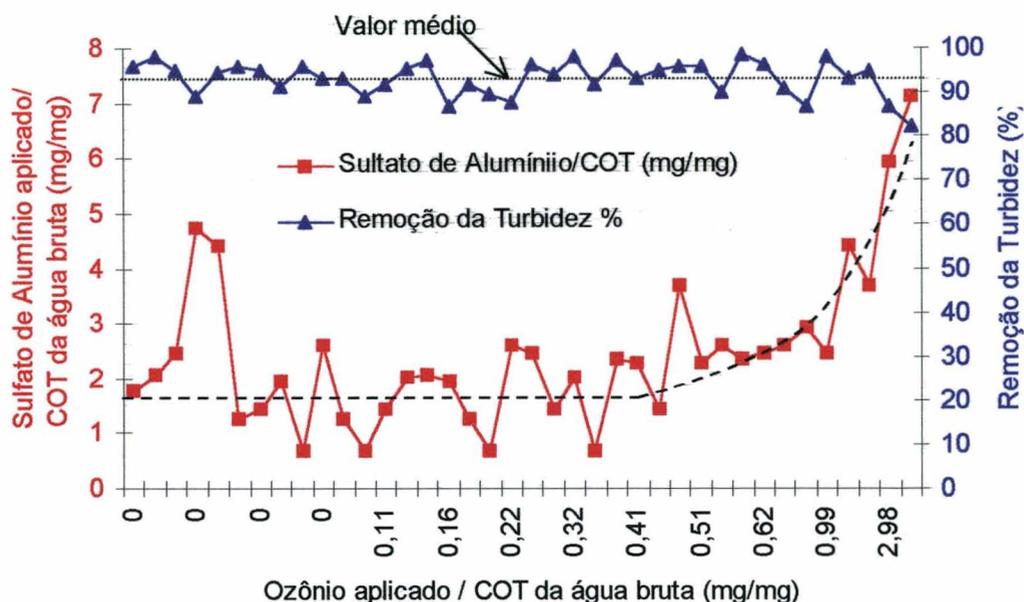


Figura 48 - Remoção da turbidez em função das relações Ozônio / COT e Coagulante /COT.

A Figura 48 mostra um comportamento semelhante ao efeito da ozonização sobre a cor aparente. Aqui também se percebe a existência de uma faixa para a relação Ozônio/COT, variando neste caso de 0,11 até 0,51 aproximadamente, para a qual o consumo de coagulante foi da ordem de 1,9 mg / mg COT (ligeiramente menor que a dosagem requerida para a remoção da cor), para manutenção dos mesmos níveis de remoção de turbidez. A partir de 0,6 mg ozônio/mg COT, o consumo de coagulante cresce rapidamente para manter a remoção da turbidez nos mesmos níveis anteriores. Não houve diferença significativa no consumo de coagulante entre as águas ozonizadas e não ozonizadas.

O efeito não muito significativo da ozonização sobre o processo de clarificação das águas estudadas, está de acordo com estudos feitos por Singer e Chang (1988) (citados em Langlais, et al. 1991). Segundo os autores, para que uma água seja beneficiada com a ozonização, relativamente ao processo de coagulação-floculação, deve apresentar certos níveis de cálcio expresso em termos da dureza ($Dureza/COT \geq 20$ mg / mg). Conforme mostra a Figura 31, para as características médias da água ensaiada ($Dureza/COT = 3,55$ mg / mg), o coeficiente α , que expressa a eficiência nas colisões das partículas, assumiu a faixa mínima: $\alpha = 0 - 0,1$.

A Figura 49 mostra os efeitos da ozonização sobre a cor aparente, turbidez, e absorvância UV 254nm, para um dos testes realizados, cuja água bruta

apresentou as seguintes características: Cor aparente = 35 uc; Absorbância UV 254nm = 0,164; Turbidez = 9,5 NTU; pH = 7,15; Alcalinidade total = 12 mg CaCO₃ /ℓ; COT = 4,04 mg/ℓ ; Dureza Total = 22 mg CaCO₃ /ℓ.

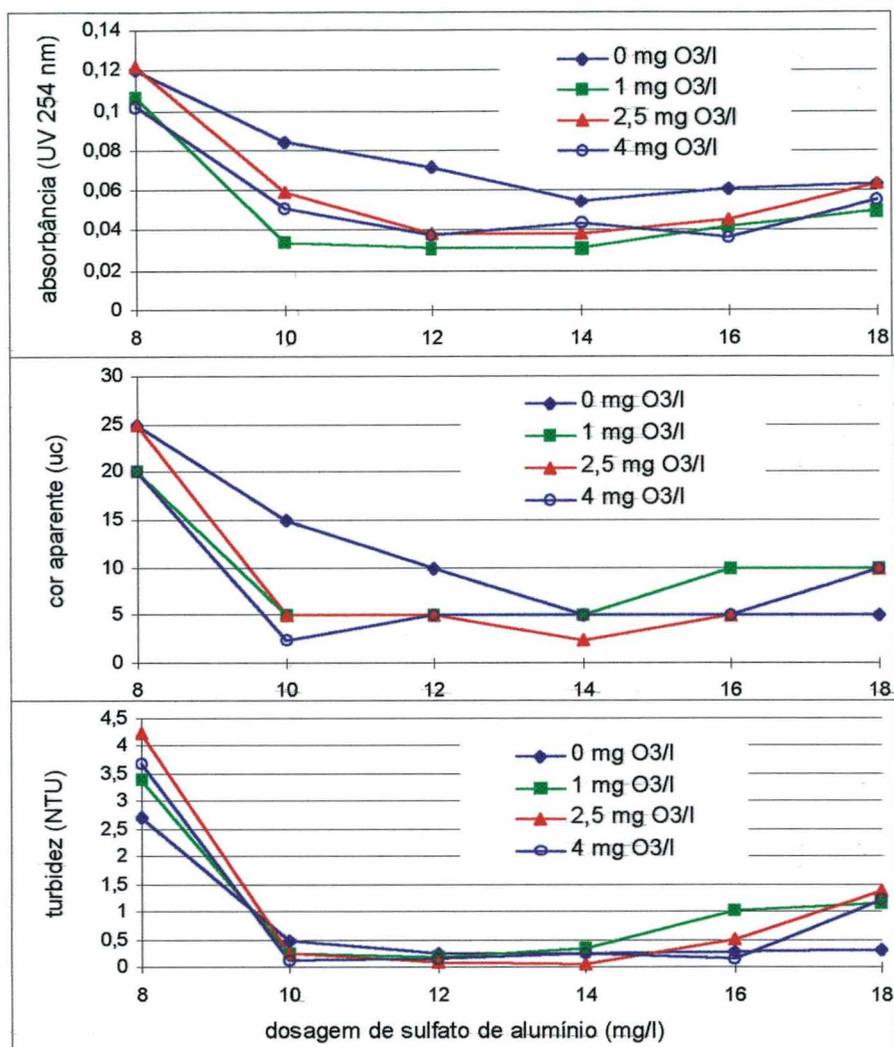


Figura 49 – Características da água após filtragem – Resultados de Jar Test (teste 3)

A Figura 49 mostra que para as águas ozonizadas, a dosagem de coagulante requerida foi cerca de 28,6 % menor, para obtenção dos mesmos níveis de remoção de cor aparente e absorbância UV 254 nm. Com relação a turbidez, os resultados foram semelhantes, tanto para as águas que receberam ozônio, como para a água não ozonizada. Outros resultados semelhantes também foram obtidos e estão contidos nas Tabelas J1 a J10 do Anexo 01. Como exemplo, nos testes 5 e 9, a redução no consumo de coagulante foi de 16,6% e 25% respectivamente para remoção da cor aparente.

5.1.2 Ensaios em filtro piloto

Após a conclusão do Jar Test, a água ozonizada ou não, foi submetida ao processo de filtração direta, em filtro de areia, com a melhor dosagem de coagulante obtida anteriormente. A Figura 50 representa a continuação do teste 3, indicado pela Figura 49.

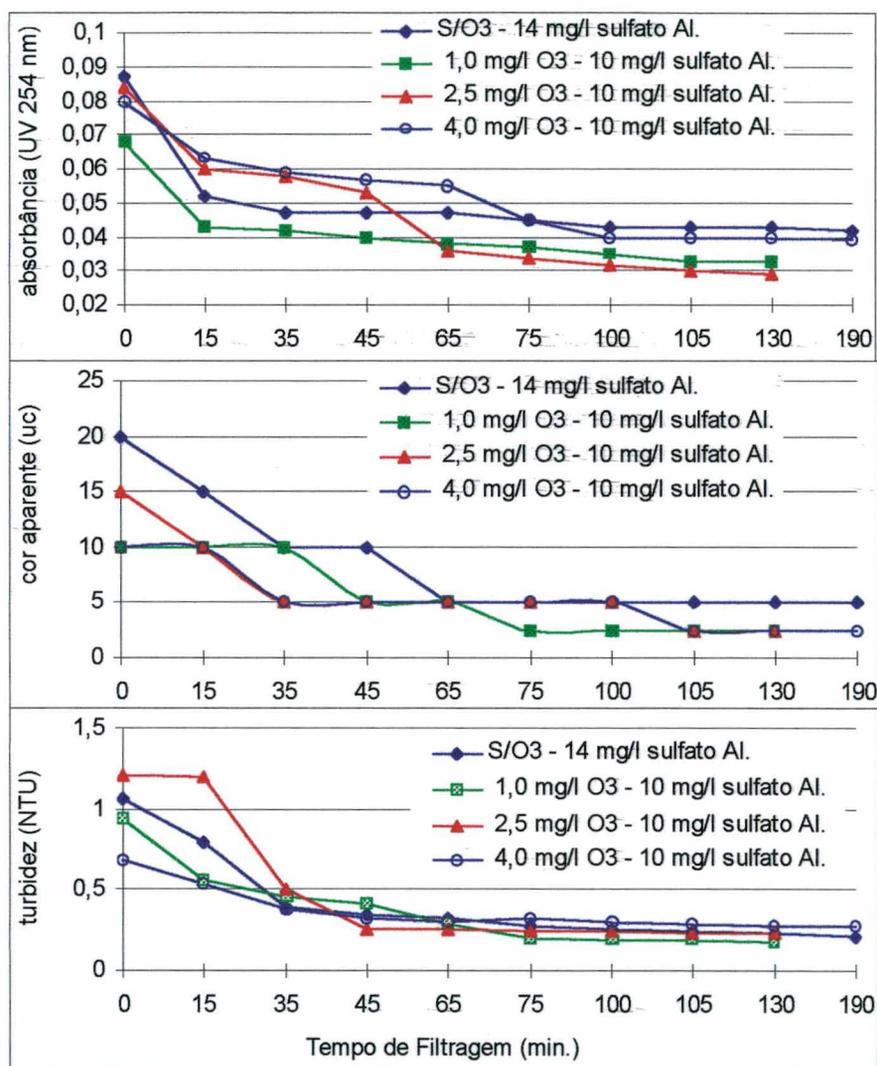


Figura 50 – Características da água após filtração direta ascendente (teste 3)

OBS: Na figura 50, a indicação "S/O3" da legenda, significa dosagem 0 mg/l de ozônio.

Conforme mostra a Figura 50, a ozonização propiciou uma redução significativa no consumo de coagulante, cerca de 28,6%. Com relação a absorvância UV 254 nm, percebe-se que após um certo tempo de funcionamento dos filtros (75 minutos) a redução foi maior para as águas ozonizadas, confirmando o resultado do Jar Test mostrado na Figura 49. Com relação a absorvância ainda, nos primeiros 65 minutos de carreira do filtro a dosagem de 1,0 mg O₃/l trouxe mais benefícios, e a partir deste momento, as dosagens de 2,5 e 4,0 mg O₃/l passaram também a propiciar uma maior redução na absorvância UV 254nm, em

relação a água não ozonizada. A respeito da cor aparente, a redução a valores na ordem de 5 uc, também aconteceu num tempo menor de carreira, para as águas ozonizadas. Com relação à turbidez os resultados foram todos muito semelhantes, com pequena diferença para as águas que receberam 1,0 e 4,0 mg O₃/ℓ. A Tabela 5 sintetiza os resultados obtidos nos testes realizados, cujas representações gráficas encontram-se nas Figuras FD1 a FD10 do Anexo 01.

Tabela 5 – Influência da ozonização na evolução da qualidade da água filtrada

Teste Nº.	TESTES REALIZADOS EM FILTRO PILOTO											
	Água não ozonizada			*Água c/ 1,0 mgO ₃ /ℓ			*Água c/ 2,5 mgO ₃ /ℓ			*Água c/ 4,0 mgO ₃ /ℓ		
	Tempo (min)		(mg/l)	Tempo (min)		(mg/l)	Tempo (min)		(mg/l)	Tempo (min)		(mg/l)
	T1	T2	SO ₄ ⁻	T1	T2	SO ₄ ⁻	T1	T2	SO ₄ ⁻	T1	T2	SO ₄ ⁻
1	>240	105	16	105	15	16	80	15	16	50	20	16
2	50	15	16	15	15	16	40	15	16	15	15	16
3	65	15	14	45	15	10	35	15	10	35	15	10
4	65	15	6	35	15	7,5	35	15	6	65	45	6
5	45	15	9	45	15	9	45	15	9	45	25	9
8	105	75	12	60	15	16	60	30	14	60	75	16
9	120	15	7,5	75	15	7,5	45	15	7,5	60	15	7,5
10	105	15	12	30	15	15	75	15	12	60	15	15
Méd.	99,4	33,7	11,6	51,2	15	12,1	51,8	16,8	11,3	48,7	28,1	11,9
Mín.	45	15	6	15	15	7,5	35	15	6	15	15	6
Máx.	240	105	16	105	15	16	80	30	16	65	45	16

T1 = Tempo (em minutos) decorrido desde o início da carreira, até que a água produzida pelo filtro, tivesse cor aparente menor ou igual a 5,0 uc;

T2 = Tempo (em minutos) decorrido desde o início da carreira, até que a água produzida pelo filtro, tivesse turbidez menor ou igual a 1,0 NTU;

SO₄⁻ = Dosagem de Sulfato de Alumínio aplicada (mg/ℓ).

* Dosagem média de ozônio transferido para a água com variação de ± 0,1 mg/ℓ

Observando os valores da Tabela 5 pode-se fazer as seguintes constatações:

- A remoção da cor aparente nas águas ozonizadas aconteceu em média, num tempo 49% menor que o das águas não ozonizadas, com a seguinte distribuição de frequência: Em 100% dos testes para a dosagem de 1,0 mg O₃/ℓ; Em 87,5% dos testes para a dosagem de 2,5 mg O₃/ℓ; Em 75% dos testes para a dosagem de 4,0 mg O₃/ℓ. As menores dosagens de ozônio foram portanto, mais benéficas em relação ao parâmetro cor;
- A remoção da turbidez nas águas ozonizadas aconteceu em média, num tempo 40,7% menor que o das águas não ozonizadas, com a seguinte distribuição de frequência: Em 25% dos testes para a dosagem de 1,0 mg O₃/ℓ; Em 25% dos testes para a dosagem de 2,5 mg O₃/ℓ; Em apenas 12,5% dos testes para a dosagem de 4,0 mg O₃/ℓ. Cabe ressaltar que para esta última dosagem, em 25% dos testes, o resultado foi inverso, ou seja, o tempo foi superior. As menores dosagens de ozônio, neste caso, também foram mais benéficas, porém em menores proporções em relação ao parâmetro cor;
- Com relação ao consumo de coagulante, apesar da menor dosagem aplicada para a água ozonizada no teste 3, em média, as dosagens foram praticamente as mesmas.

Os aspectos discutidos sobre cor aparente e turbidez, relativos a Tabela 5, podem ser melhor visualizados através da Figura 51 .

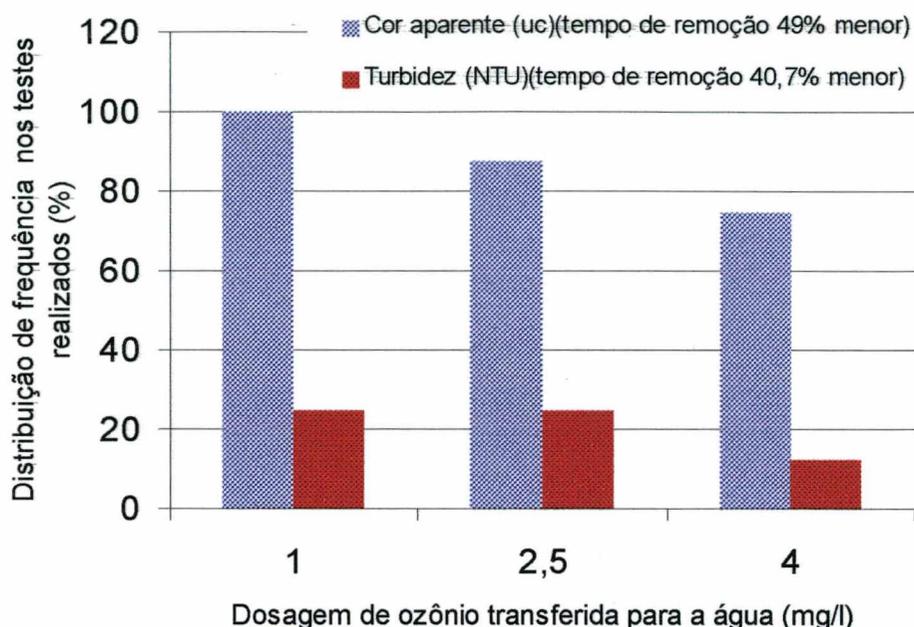


Figura 51 – Influência da ozonização na evolução da qualidade da água produzida na Filtração Direta Ascendente.

De um modo geral, os resultados obtidos com a ozonização sobre o processo de clarificação das águas foram positivos. O menor tempo de filtração para a produção de água com baixos níveis de cor e turbidez foi devido provavelmente, ao menor tempo para a floculação das águas que receberam ozônio, a exemplo de estudos desenvolvidos por Di Bernardo et al. (1993).

A baixa frequência com que a turbidez foi removida na filtração, mais rapidamente em função da ozonização, e principalmente para a maior dosagem de ozônio (4,0 mg/l), para a qual o efeito inverso foi constatado, pode estar associada ao efeito da microfloculação. No início da carreira dos filtros a porosidade do meio granular é maior. A fragmentação excessiva de partículas coloidais produzindo um sistema de difícil desestabilização pelo coagulante, pode ter contribuído para ocorrência de desestabilização por varredura, concorrendo desta forma para o transpasse de flocos, até que as camadas mais inferiores do meio filtrante começassem a retenção das impurezas.

A redução dos níveis de absorvância UV 254nm, a qual pode ser associada de certa forma com a matéria orgânica, foi mais significativa com a ozonização, em apenas 20% dos testes realizados, especificamente nos testes de nº. 3 e 4. (ver Figuras FD3 e FD4 – Anexo 01). Nos demais testes os resultados foram semelhantes independentemente da ozonização das águas.

5.2 EFEITOS DO OZÔNIO SOBRE O AGROTÓXICO ESTUDADO

Por problemas relacionados com o equipamento de cromatografia, muitas amostras foram perdidas, e alguns testes tiveram que ser refeitos. Sendo assim, os resultados apresentados referem-se somente à concentração teórica inicial de agrotóxico na água bruta, no valor de 80 µg/l, conforme indicado no plano de trabalho (Figura 44). Os resultados seguintes mostram a ação do ozônio sobre o carbofuran. A maior parte dos ensaios foram feitos com injeção de uma solução de peróxido de hidrogênio juntamente com o ozônio, com o objetivo de favorecer as reações radiculares. Alguns testes no entanto foram feitos sem a adição de peróxido de hidrogênio, pelo fato de alguns trabalhos apontarem uma alta reatividade do ozônio molecular com os carbamatos. Para efeitos comparativos, considerando a atual concepção da estação de tratamento de água da CASAN, também foi testado a ação do cloro sobre o carbofuran. Para todas as dosagens de ozônio aplicada houve redução da concentração do agrotóxico, variando de acordo com a relação Ozônio transferido para a água bruta / COT da água bruta, ou simplesmente Ozônio/COT. A Tabela 6 sintetiza os resultados obtidos pela ozonização das águas, com e sem adição de peróxido de hidrogênio.

Tabela 6 – Valores médios de Concentração e Remoção do agrotóxico em função da natureza da água

Natureza da água	[O ₃] mg/l	Concentração do agrotóxico na água (µg/l) e [O ₃ /COT] (mg/mg)										Méd. (µg/l)
		teste 1		teste 2		teste 4		* teste 9		* teste 10		
Bruta	0	67,033	0	79,832	0	69,227	0	74,178	0	78,754	0	73,805
Filtrada	0	65,332	0	77,836	0	66,796	0	73,426	0	77,567	0	72,191
Ozonizada	1	25,611	0,13	35,778	0,15	6,611	1,19	21,625	0,09	21,977	0,22	22,320
Ozonizada	2,5	9,402	0,32	11,068	0,37	< 2,0**	2,98	5,974	0,22	16,767	0,54	9,042
Ozonizada	4	3,377	0,51	7,957	0,58	< 2,0**	4,76	3,319	0,36	2,535	0,87	3,837
Oz./Filtrada	1	27,753	0,13	41,721	0,15	7,842	1,19	18,618	0,09	20,472	0,22	23,281
Oz./Filtrada	2,5	11,423	0,32	19,705	0,37	3,704	2,98	3,046	0,22	16,36	0,54	10,848
Oz./Filtrada	4	4,135	0,51	10,207	0,58	3,085	4,76	1,778	0,36	2,244	0,87	4,290
Natureza da água	[O ₃] mg/l	Remoção média do agrotóxico (%)					Méd. %					
		teste1	teste 2	teste 4	* teste 9	* teste 10						
Filtrada	0	2,53	2,5	3,51	1,01	1,51	2,21					
Ozonizada	1	61,79	55,18	90,45	70,95	72,09	70,09					
Ozonizada	2,5	85,97	86,13	> 97	91,83	78,71	88,13					
Ozonizada	4	94,96	90,03	> 97	95,57	96,78	95,07					
Oz./Filtrada	1	58,89	47,74	88,67	75	74	68,86					
Oz./Filtrada	2,5	82,95	75,31	94,65	95,83	79,22	85,59					
Oz./Filtrada	4	93,83	87,21	95,54	97,63	97,15	94,27					

* Águas ozonizadas sem adição de Peróxido de Hidrogênio.

** Valor inferior ao limite de detecção do aparelho, segundo a metodologia aplicada. Para efeitos desta tabela, os cálculos de remoção foram feitos considerando o valor 2,0 (µg/l).

Água Filtrada = Água submetida ao processo de Filtração Direta Ascendente com adição de coagulante;

Água Ozonizada = Água bruta submetida apenas ao processo de ozonização;

Água Ozonizada / Filtrada = Água ozonizada e submetida ao processo de Filtração Direta Ascendente, com adição de coagulante.

As características físico-químicas médias das águas testadas, podem ser vistas na Tabela 4, e com mais detalhes nas Tabelas J1 a J10 do Anexo 01. A tabela 6 mostra os seguintes aspectos:

- A crescente redução da concentração do carbofuran com o aumento da dosagem de ozônio;
- A remoção do agrotóxico em pauta através da Filtração Direta Ascendente, foi inexpressiva (2,21% em média). Este valor, em ordem de grandeza, de certa forma foi confirmado, pela diferença percentual entre as remoções observadas entre as águas Ozonizadas e as águas Ozonizadas/Filtradas. Nos casos em que a remoção na água Ozonizada foi superior à da água Ozonizada/Filtrada (testes 1, 2, e 4), suspeita-se de uma possível recontaminação da água ao passar pelo Filtro;
- As maiores remoções foram observadas para as maiores relações: Dosagem de ozônio transferida para a água / ÇOT da água bruta (mg/mg), que variou de 0,09 a 4,76.;
- A pequena diferença entre as remoções com e sem adição de peróxido de hidrogênio, sugerindo que a ação molecular do ozônio sobre o carbofuran também é muito forte, a exemplo do que ocorre com outros carbamatos como: Carbaryl, Aldicarb, Propoxur e Methomyl (Mason et al. 1990).

As Figura 52, 53 e 54 , com base nos valores médios extraídos da Tabela 6 (incluindo os testes com e sem adição de peróxido de hidrogênio) e do Anexo 02, ilustram aspectos discutidos nos itens anteriores.

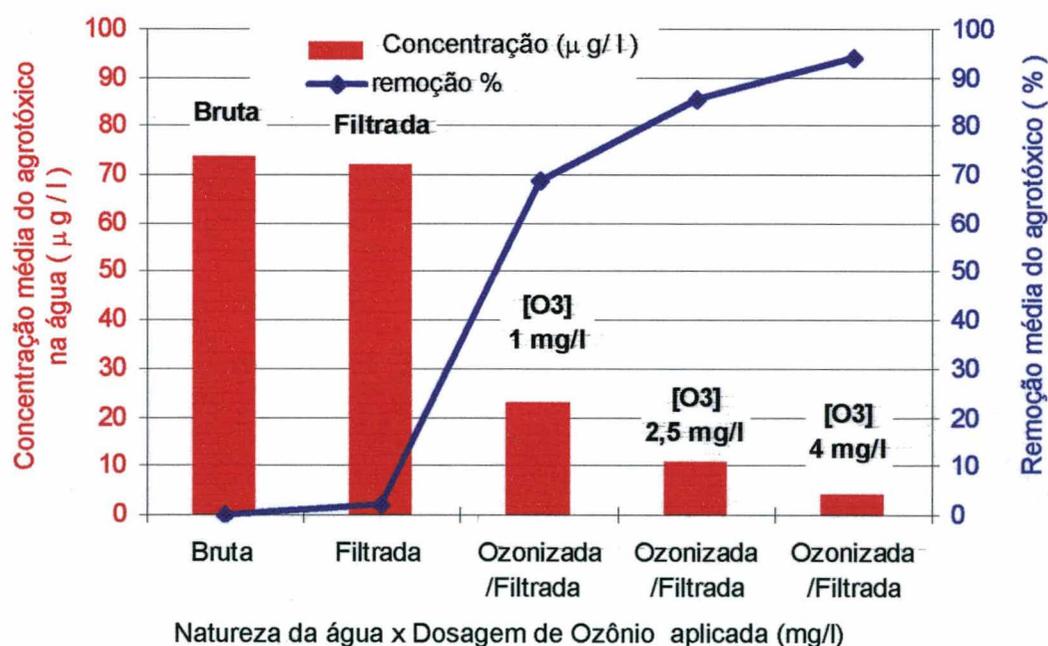


Figura 52 – Redução da concentração do carbofuran pela ozonização

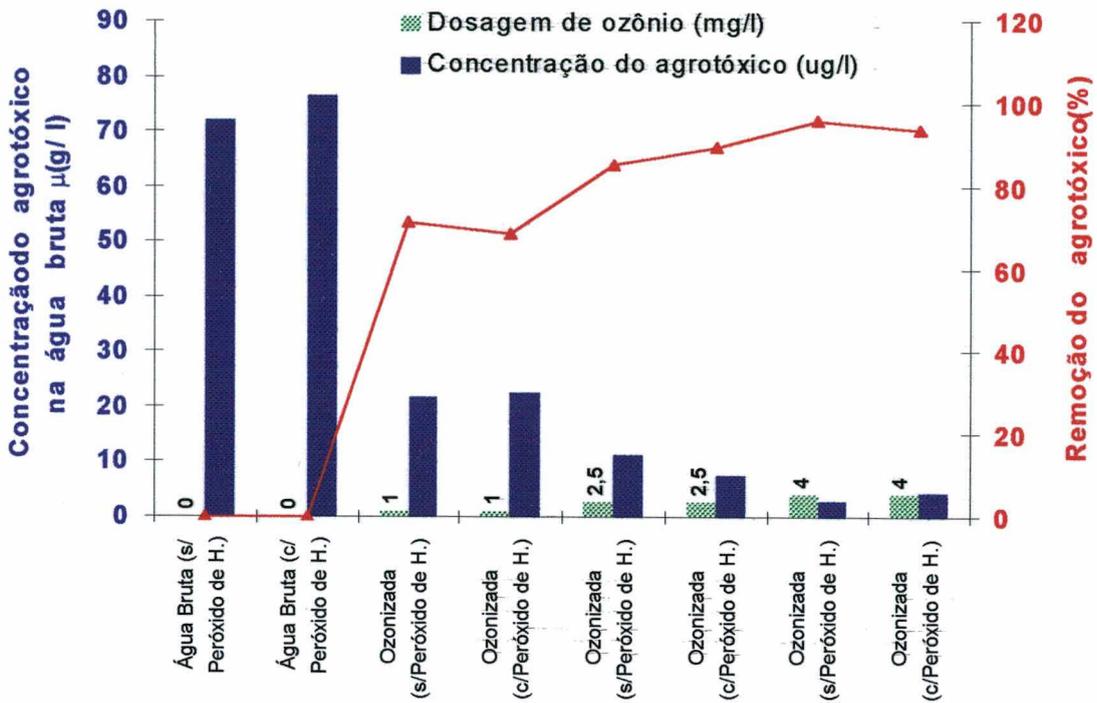


Figura 53 – Redução da concentração do carbofuran pela ozonização com e sem adição de peróxido de hidrogênio (média de todos os testes indicados na tabela 6).

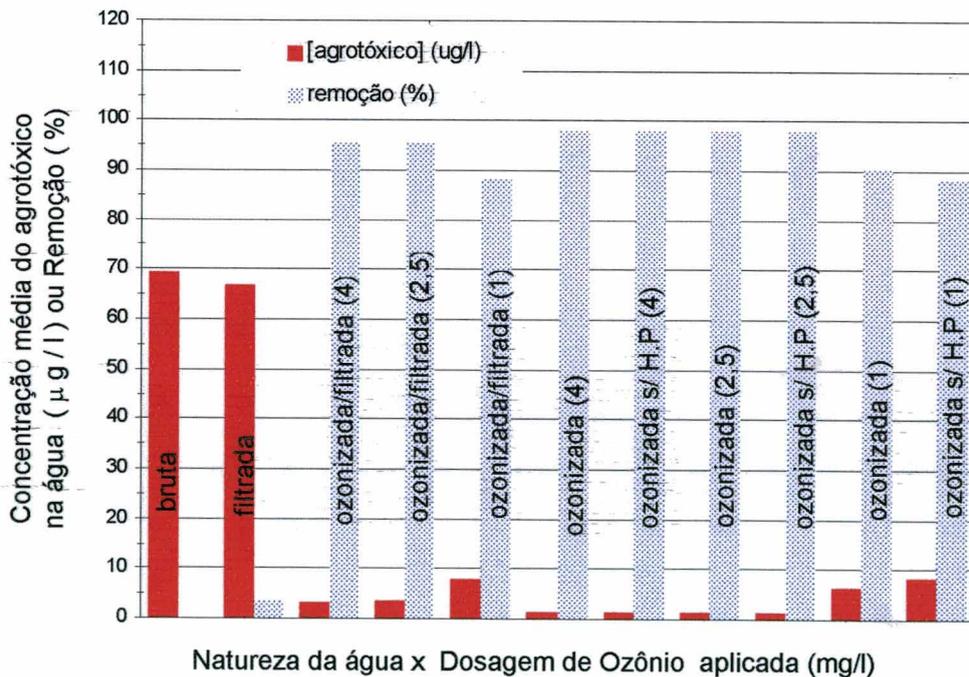


Figura 54 - Redução da concentração do carbofuran pela ozonização com e sem adição de peróxido de hidrogênio (água do teste 4 com base nos dados do Anexo 02).

Na Figura 54, o valor correspondente a dosagem de ozônio média transferida para a água, aparece entre parênteses nas barras. Exemplo: Ozonizada (2,5) » água ozonizada com 2,5 mg O₃/ℓ. A abreviação " s/H.P " indica que a ozonização foi feita sem adição de peróxido de hidrogênio. Por conseguinte, as demais foram feitas com adição do produto citado, na proporção de 0,25 mg de peróxido de hidrogênio por mg de Ozônio, conforme indicado no plano de trabalho (Figura 44).

O elevado nível de remoção, indicada na Figura 54 para as dosagens de 2,5 e 4,0 mg O₃/ℓ, com e sem adição de peróxido de hidrogênio, decorre do fato que neste teste em particular, as relações Ozônio / COT foram bastante elevadas, variando entre 1,19 e 4,76. Os resultados mostram a remoção crescente do carbofuran com o aumento daquela relação.

A determinação de parâmetros cinéticos como constantes de reação, é algo bastante complexo e exigiria uma série de determinações, as quais não foram feitas neste trabalho, mas certamente existe uma relação entre dosagem de ozônio, COT e concentração de agrotóxico na água bruta. Isto explica por que para as mesmas dosagens médias de ozônio transferida para a água, níveis de remoção diferentes foram obtidos. A busca por esta relação nos reportou a equação (15), aplicável a um reator tipo pistão, rerepresentada a seguir.

$$-\ln \frac{[M]}{[M]_0} = K_m \cdot [O_3] \cdot t \quad (58)$$

A expressão (58) mostra que a concentração do soluto [M] declina exponencialmente com o tempo t, durante o qual uma dada concentração de ozônio [O₃] está presente, nas seguintes condições:

- [O₃] constante durante o tempo de processo;
- reator de fluxo pistão ou batelada;
- [M] é uma espécie química individual, e não uma soma de parâmetros;
- K_m é a constante de decaimento da concentração [M]

As condições em que os testes foram realizados, diferem em alguns aspectos das relacionadas acima como descrito a seguir:

- O reator utilizado foi do tipo tubular com escoamento contínuo, podendo-se considerar como sendo de fluxo pistão;
- A concentração de ozônio [O₃] foi variável durante o tempo de processo, partindo de um valor máximo inicial em cada teste, e terminando em zero ou próximo de zero;
- O ozônio transferido para a água entrou em contato com uma série de espécies químicas, e não apenas com uma espécie individual;

Considerando que o valor de K_m da expressão (58), para as condições dos ensaios realizados, seria um valor aparente, optou-se por grafá-lo nas expressões seguintes da seguinte forma: K_{ma} = constante de decaimento aparente da concentração do substrato [M].

Reescrevendo a equação (58), e explicitando K_{ma} :

$$K_{ma} = (\ln[M]_o - \ln[M]) / [O_3]_m \cdot t \quad (59)$$

Ou ainda, para calcular a concentração final $[M]$ do agrotóxico:

$$[M] = e^{\ln[M]_o - K_{ma} [O_3]_m \cdot t} = [M]_o \cdot e^{-K_{ma} \cdot [O_3]_m \cdot t} \quad (60)$$

Com base nos dados extraídos da Tabela 6, diversos valores de K_{ma} foram calculados através da equação (59), e relacionados com os valores de $[O_3]/COT$, conforme Tabela 7. Nestes cálculos, o tempo de retenção adotado foi $t = 120$ s para todos os casos, considerando o tempo de retenção no piloto utilizado, acrescido do tempo decorrido até o momento da coleta e preservação da amostra. Em função da variação da concentração de ozônio durante o tempo de processo no reator, foi adotado para efeitos estimativos, o valor médio $[O_3]_m = [O_3] / 2$ considerando-se concentração final zero.

Tabela 7 – Valores de K_{ma} calculados pela equação (59)

$[M]_o \times 10^{-3}$ mg/l	$[M] \times 10^{-3}$ mg/l	* $[O_3]$ mg/l	$[O_3]_m$ mg/l	COT mg/l	$[O_3] / COT$ mg/mg	K_{ma} mg ⁻¹ .s ⁻¹
67,033	25,611	1,0	0,50	7,90	0,127	0,0160
79,832	35,778	1,0	0,50	6,83	0,146	0,0134
78,754	21,977	1,0	0,50	4,60	0,217	0,0213
74,178	5,974	2,5	1,25	11,2	0,223	0,0168
67,033	9,402	2,5	1,25	7,90	0,316	0,0131
74,178	3,319	4,0	2,00	11,2	0,357	0,0129
79,832	11,068	2,5	1,25	6,83	0,366	0,0132
67,033	3,377	4,0	2,00	7,90	0,506	0,0125
78,754	16,767	2,5	1,25	4,60	0,543	0,0103
79,832	7,957	4,0	2,00	6,83	0,586	0,0096
78,754	2,535	4,0	2,00	4,60	0,869	0,0143
					Média »	0,0140

* concentração média de ozônio transferida para a água

Conforme pode ser observado na tabela 7, os valores de K_{ma} apresentam pequena variação em torno do valor médio para diferentes valores da relação $[O_3]/COT$. Com base nestes valores observados, realimentando a equação (60), pode-se estimar qual seria a concentração final de agrotóxico para as águas tratadas com diferentes dosagens de ozônio.

A Figura 55 mostra a evolução da remoção do agrotóxico estudado em função das dosagens de ozônio aplicada, e dos valores de COT da água bruta.

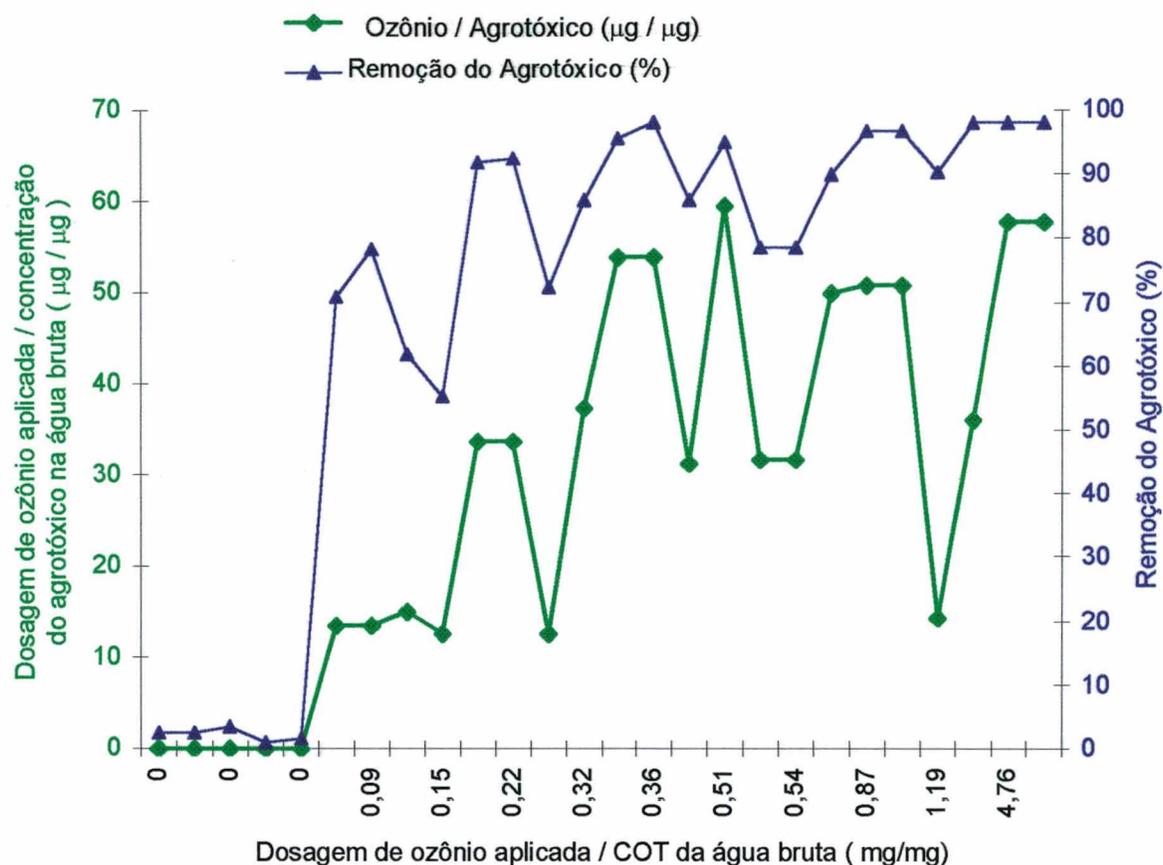


Figura 55 – Remoção do carbofuran em função das dosagens médias de ozônio transferidas para a água, e dos valores de COT da água bruta

A Figura 55 mostra que o aumento dos níveis de remoção do agrotóxico cresce com o aumento da relação Ozônio/COT, mas depende também da relação Ozônio/agrotóxico. Os resultados mostram que níveis de remoção da ordem de 90% foram obtidos a partir do valor 0,32 para a relação Ozônio /COT. O exposto sugere a possibilidade de obtenção de bons resultados de remoção do carbofuran, além dos benefícios sobre o processo de coagulação/floculação, com a utilização do ozônio, especialmente em águas com baixos teores de matéria orgânica. Tomando por base as concentrações máximas de carbofuran encontradas nas águas do rio Cubatão Sul, indicadas na Tabela 3, da ordem de $24,0 \mu\text{g}/\ell$, e admitindo a aplicação de dosagens de ozônio num reator semelhante ao piloto utilizado, pode-se fazer as seguintes estimativas:

Considerando $K_{ma} = 0,014$

Considerando $t = 120\text{s}$

Utilizando a equação (60) com $[M]_0 = 0,024 \text{ mg}/\ell$ teríamos:

Para $[O_3] = 1,0 \text{ mg}/\ell$ e $[O_3]_m = 0,50 \text{ mg}/\ell \gg [M] \cong 0,0104 \text{ mg}/\ell$ ou $10,4 \mu\text{g}/\ell$

Para $[O_3] = 2,5 \text{ mg}/\ell$ e $[O_3]_m = 1,25 \text{ mg}/\ell \gg [M] \cong 0,0029 \text{ mg}/\ell$ ou $2,90 \mu\text{g}/\ell$

Para $[O_3] = 4,0 \text{ mg}/\ell$ e $[O_3]_m = 2,00 \text{ mg}/\ell \gg [M] \cong 0,0008 \text{ mg}/\ell$ ou $0,80 \mu\text{g}/\ell$

Considerando os resultados anteriormente calculados pela equação (60) e as respectivas relações Ozônio /COT, e comparando estes últimos valores com os

valores de Ozônio /COT das Figuras 47 e 48, percebe-se que as concentrações de ozônio aplicadas, principalmente 2,5 e 4,0 mg/ℓ, foram benéficas tanto no processo de clarificação das águas, como na remoção do agrotóxico estudado. Os dados calculados mostram que, mantendo o tempo "t" de contato da equação (60) em 120 s, a dosagem de ozônio, com o objetivo de auxiliar tanto no processo de clarificação das águas como na eliminação do agrotóxico, recomendada para as características médias das águas estudadas, seria 4,0 mg O₃/ℓ. Entretanto, aumentando o tempo "t" para 240 s, dosagens de ozônio da ordem de 2,5 a 3,0 mg/ℓ, para as características médias das águas e concentrações máximas de agrotóxicos citadas anteriormente, reduziriam a concentração inicial do agrotóxico em pauta (24 µg/ℓ), para 0,36 e 0,15µg/ℓ respectivamente, concentrações perfeitamente controláveis nas etapas subseqüentes do tratamento, como a própria filtração e cloração. Como segurança, uma pós-ozonização também poderia ser feita.

5.3 EFEITOS DO CLORO SOBRE O AGROTÓXICO ESTUDADO

Os principais resultados dos testes para avaliar a ação do cloro sobre o carbofuran são dados da tabela 8 .

Tabela 8 – Características do ensaio de pré-cloração (Teste 1)

Natureza da água	Dosagem de cloro aplicada (mg/ℓ)	Relação Cloro/COT (mg/mg)	Concentração de agrotóxico (µg / ℓ)	Remoção média %
Bruta – A	0	0	69,227	0
Clorada – A	4	4,76	7,683	88,9
Bruta – B	0	0	70,648	0
Clorada – B	4	0,99	32;386	54,16

Bruta - A = Água identificada como sendo a de número 4 na Tabela 6.

Bruta - B = Água identificada como sendo a de número 3 na Tabela 6.

As principais características físico-químicas das águas indicadas na Tabela 8 estão nas Tabelas J3 e J4 do anexo 01. Água Clorada: recebeu 4,0 mg/ℓ de cloro - contato de 30 minutos até a coleta e preservação da amostra. A Figura 56 mostra que o cloro também reage com o carbofuran. Percebe-se também um vínculo entre a remoção do agrotóxico e a relação Cloro/COT, sendo maior a remoção para o maior valor da relação citada.

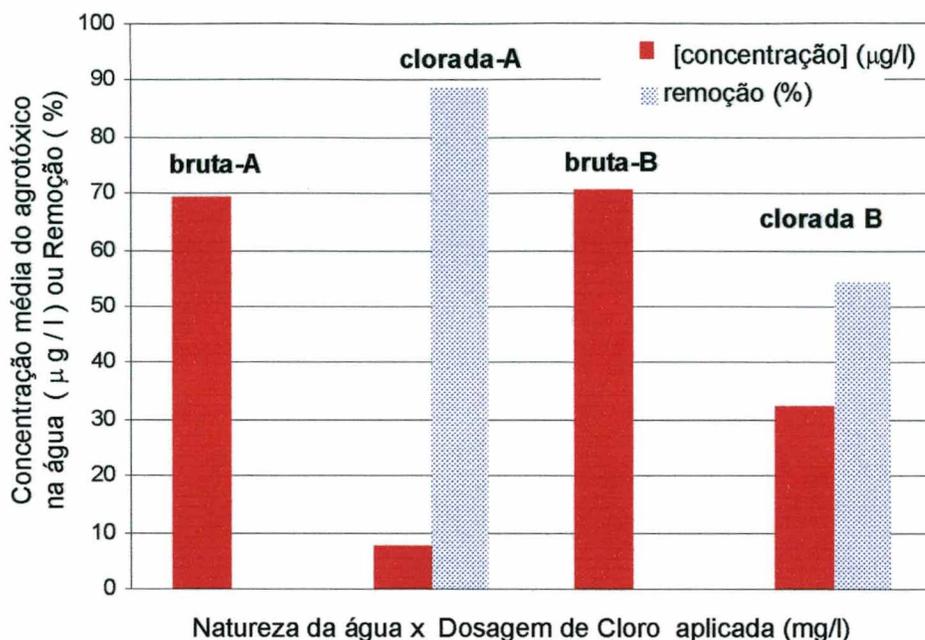


Figura 56 – Efeito do cloro sobre o carbofuran (pré-cloração – teste 1)

Sobre os resultados mostrados na Figura 56 é conveniente esclarecer os seguintes aspectos: a) Após os 30 minutos de contato, as amostras foram acidificadas com ácido cloroacético 0,1 N, e encaminhadas para refrigeração. Neste caso não foi feita a descloração das mesmas com tiosulfato de sódio, o que provavelmente contribuiu para os resultados. As amostras “A” e “B” foram analisadas 8 dias após a data da coleta. Portanto, a diferença nos resultados recai fortemente sobre a diferença na quantidade de matéria orgânica, expressa em termos do parâmetro COT, dado que as águas em foco possuem as demais características físico-químicas bastante semelhantes. Os dados da Tabela 9 são referentes a um segundo teste envolvendo as águas de número 9 e 10 indicadas na Tabela 6.

Tabela 9 - Características dos ensaios de pré-cloração e pós-cloração (Teste 2)

Natureza da água	Dosagem de cloro (mg/ℓ)	*Cloro / COT (mg/mg)	*Concentração do agrotóxico (µg/ℓ)	*Remoção do agrotóxico (%)
Bruta	0	0	78,754	0
Filtrada	0	0	77,567	1,51
Clorada (pré)	1	0,13	78,461	0,37
Clorada (pré)	2,5	0,32	77,165	2
Clorada (pré)	4	0,51	76,207	3,23
Clorada/Filtrada (pós)	1	0,13	75,974	2,05
Clorada/Filtrada (pós)	2,5	0,32	75,583	2,56
Clorada/Filtrada (pós)	4	0,51	74,603	3,82

* Valores médios compilados de dois testes envolvendo as águas de número 9 e 10.

Na pré-cloração o cloro foi aplicado diretamente na água bruta. Na pós-cloração o cloro foi aplicado na água submetida inicialmente à Filtração Direta Ascendente, portanto água já clarificada. As Figuras 57 e 58 ilustram os resultados obtidos.

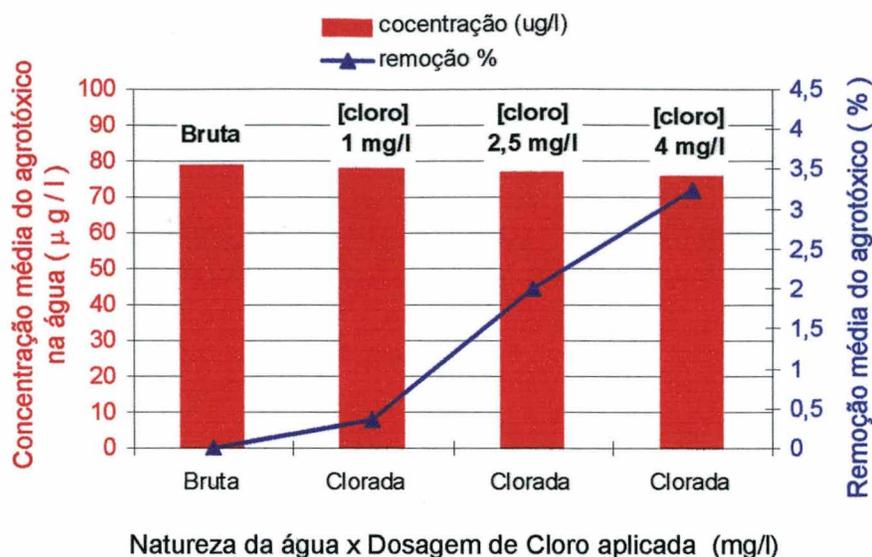


Figura 57 - Efeito da pré-cloração sobre o carbofuran (teste 2 – Tabela 9)

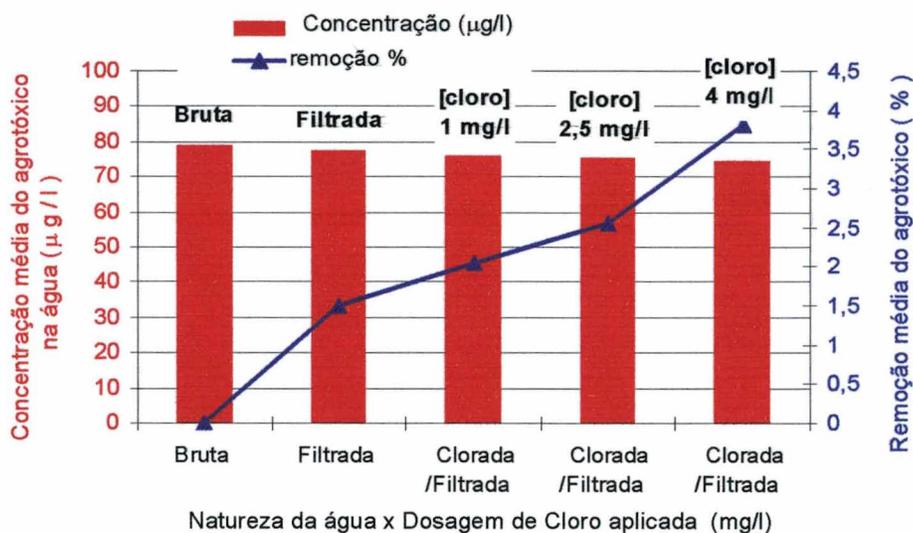


Figura 58 - Efeito da pós-cloração sobre o carbofuran (teste 2 - Tabela 9)

Nos testes de pré e pós-cloração representados pelas Figuras 57 e 58 respectivamente, após o tempo de contato de 30 minutos, as amostras foram descloradas com tiosulfato de sódio, acidificadas com ácido cloroacético 0,1N, e submetidas à refrigeração. Os níveis de remoção foram muito baixos tanto para a água bruta como para a água filtrada. Admitindo que a filtração tenha removido uma boa parte do COT, deduz-se que a velocidade de reação do cloro com o carbofuran é muito pequena, ou o cloro tem preferência em reagir com a matéria orgânica, principalmente se compararmos este resultado com os indicados pela Figura 56, onde a diferença nos valores de COT influenciou nos níveis de remoção. É importante lembrar, que neste último caso, o cloro, por não ter sido removido, permaneceu mais tempo em contato com o agrotóxico, e também com a matéria orgânica.

6. CONCLUSÕES

A pré-ozonização, nas concentrações testadas, trouxe benefícios na clarificação das águas, quando submetidas ao processo de filtração direta. Os benefícios maiores foram a remoção da cor aparente e da absorbância UV 254nm, e o menor tempo necessário para que o filtro entrasse em regime, ou seja, produzisse água com baixos níveis de cor e turbidez após uma lavagem, principalmente para as menores dosagens de ozônio.

Embora alguns ensaios tenham mostrado ser possível reduzir o consumo de coagulante através da ozonização, de um modo geral o consumo apresentou pequena variação, devido provavelmente às características médias das águas testadas.

O processo de Filtração Direta Ascendente, tal como concebido na unidade piloto, utilizando sulfato de alumínio como coagulante, sem que seja feito um tratamento auxiliar, remove quantidades inexpressivas do agrotóxico testado, cerca de 2,2%, não oferecendo qualquer segurança com relação a eliminação daquele composto.

O ozônio apresenta uma reatividade muito boa com o carbofuran, quer seja pelo mecanismo da reação radicalar como pela reação molecular.

A eficiência na remoção do agrotóxico testado cresce com o aumento da dosagem de ozônio para um dado valor de COT da água bruta. É possível eliminar de 90 a 95% do carbofuran com uma relação Ozônio/COT da ordem de 0,6. Este último valor indicado parece ser o limite mínimo para obter uma boa remoção, quando a concentração inicial de agrotóxico na água bruta é da ordem de 70 a 80 $\mu\text{g/l}$.

O cloro reage com o carbofuran porém de forma muito lenta. Para um tempo de contato de 30 minutos, tanto para água bruta como para água filtrada, os níveis de remoção foram baixos, atingindo cerca de 3,5% para dosagens de cloro da ordem de 4,0 mg/l, mostrando que a pré-cloração ou a pós-cloração, não seriam eficazes no controle deste agrotóxico.

A qualidade da água filtrada, em relação a remoção da cor e turbidez, ficou melhor para as menores doses de ozônio, e em relação a eliminação do carbofuran, foi melhor para as doses maiores. Como as concentrações daquele agrotóxico, encontradas nas águas do rio Cubatão Sul, foram menores que a ensaiada, dosagens de ozônio da ordem de 2,5 a 3,0 mg O_3/l , poderiam ser aplicadas, com tempos de contato ligeiramente superiores ao testado, garantindo tanto a melhoria no processo de clarificação, como a eliminação do agrotóxico estudado.

7. RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado, recomenda-se:

- ❖ Realização de ensaios para avaliar o efeito da pré-ozonização do processo de clarificação das águas, variando as taxas da Filtração Direta Ascendente, incluindo os avanços recentes desta tecnologia, como as descargas de fundo intermediárias;
- ❖ Ensaios de pré-ozonização e pré-cloração, comparando após a Filtração Direta Ascendente, os níveis de redução de cor, turbidez, matéria orgânica, metais e bactérias. Comparar também a duração das carreiras e a evolução dos parâmetros sugeridos ao longo da carreira;
- ❖ Elaborar diagramas de coagulação para águas pré-ozonizada, estabelecendo pontos ótimos de remoção de cor e turbidez e matéria orgânica, tendo em vista a Filtração Direta Ascendente, utilizando tanto o Sulfato de Alumínio como o Cloreto Férrico;
- ❖ Ensaios de pré-ozonização com valores de pH mais elevados, avaliando o efeito sobre a remoção de agrotóxicos e também sobre a clarificação das águas pela Filtração Direta, com o uso de Cloreto Férrico como coagulante;
- ❖ Desenvolver estudos econômicos sobre a implantação e operação de um sistema de pré-ozonização, utilizando reator de fluxo contínuo e Filtração Direta Ascendente;
- ❖ Estudos de cinética de reação e modelagem para estimar o consumo de ozônio na degradação de agrotóxicos, em função das características físicas, químicas e bacteriológica das águas;
- ❖ Ensaios de pré e pós-cloração acompanhando a evolução da concentração do agrotóxico, considerando o tempo de percurso das águas desde a estação de tratamento até o sistema de distribuição, notadamente para os carbamatos, avaliando também a formação de subprodutos.

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 -ALMEIDA, W. F. **Poluição Ambiental por Pesticidas**. In: Poluição Ambiental , São Paulo, vários autores, pp. 1287-1297, 1978.
- 2 -AMIRTHARAJAH, A. and MILLS, K. M. **Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation**. Journal AWWA, pp. 210-216, April 1982.
- 3 -ANDREWS, S.A and HUCK, P.M. **Using Fractionated Natural Organic Matter to Quantitate Organic Byproducts of Ozonation**. Ozone Science & Engineering , Vol. 16 , pp. 1-12 , 1993.
- 4 -AZEVEDO NETTO, J. M. **Filtros de Fluxo Ascendente**. In: Técnicas de Abastecimento e Tratamento de Água, São Paulo, vários autores, Convênio BNH, ABES, CETESB, vol. 2 , pp. 849-858, 1977.
- 5 -BORTOLOTTI, F. A . et al. **Estudo da contaminação do rio Cubatão Sul por carbamatos e triazinas**. UFSC, Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental , 1997.
- 6 -B. PETRUSEVSKI, A. N. et al. **Optimisation of Coagulations for Direct Filtration Impounded Surface Water**. J. Water SRT-AQUA. Vol.44, No. 2, pág. 93-102, 1995.
- 7 -BRANCO, S.M. **Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária**. São Paulo, Convênio BNH, ABES, CETESB , 616p, 1978.
- 8 -BRESAOLA, R. **Influência da Pré-ozonização na Coagulação-Floculação de Água de Abastecimento utilizando o Sulfato de Alumínio como coagulante**. São Paulo: Biblioteca da Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP, 1993 , Dissertação de Mestrado, Universidade de Campinas, 1993.
- 9 -BRUCHET, A. et al. **Pollutions accidentelles de réseaux d'eaux potables lors de la mise en oeuvre de pesticides dans des exploitations agricoles: causes, études de cas, remèdes et prévention**. T.S.M. L'eau, n°6, pp. 335-340, 1989.
- 10 -CAMEL, V. and BERMOND, A. **The use of ozone and associated oxidation processes in Drinking Water Treatment**. Water Research, vol. 32, N°. 11, pp: 3208-3222, Great Britain, 1998.
- 11 -CASAN – Companhia Catarinense de Águas e Saneamento **Resumo Mensal de Análises Físicas, Químicas e Bacteriológicas** – Estação de Tratamento de Água de Florianópolis – 1991 a 1996.

- 12 -CRAIG, D. A. and RANDTKE, S. J. **Removal of Atrazine from Drinking Water by Ozonation.** Journal AWWA , pp. 91-102 , September 1992.
- 13 -CROZES, G. et al. **Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs.** Journal AWWA, pp. 78-89, January 1995.
- 14 -DE OLIVEIRA, F. B. **Manejo de resíduos do uso de agrotóxicos na Bacia Hidrográfica do rio Cubatão Sul.** Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.
- 15 - DI BERNARDO, L. **Coagulação-Floculação.** Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos, SP, 129 p. , 1990.
- 16 -DI BERNARDO, L. and YATSUGAFU, H. P. **Filtração Direta Ascendente.** Revista DAE, Vol. 48 nº 152, pp. 53-65, jul/set, 1988.
- 17 -DI BERNARDO, L. et al. **Filtração Direta Ascendente de Alta Taxa.** Anais do XXV Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária y Ambiental, AIDIS, México, 1996.
- 18 -DI BERNARDO, L. et al. **Influência da pré-ozonização na coagulação, floculação e sedimentação de águas de abastecimento.** Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental , ABES , Goiânia (GO), 22 a 27/09/1991.
- 19 -DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** Vol. II, ABES, Rio de Janeiro, 1993.
- 20 -DI MATTEO, Maria de Lourdes. **Influência da Pré-ozonização na Coagulação-Floculação de Água de Abastecimento utilizando o Cloreto Férrico como coagulante.** São Paulo: Biblioteca da Faculdade de Engenharia Civil -UNICAMP, 1992 , Dissertação de Mestrado, Universidade de Campinas, 1992.
- 21 -DOS SANTOS, J. P. **Hidroquímica das águas subterrâneas.** In: Construção, Operação e Manutenção de Poços, CETESB, Curso CC.006/77, Fascículo BA.45, 11p., Novembro 1977.
- 22 -EDWARDS, M. et al. **Effect of Pre-Ozonation on Removal of Organic Matter During Water Treatment Plant Operations.** Water Sci. Technol., Vol. 27, no. 11, pp. 37-45, 1993.
- 23 -FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental** ... Editora da USP, São Paulo, 195 p. ,1980.

- 24 -FERREIRA, S. S.F. e LAGE, F.A. F. **Comportamento químico do Alumínio e do Ferro em meio aquoso e implicações no tratamento de água.** Revista SANARE, pp. 50-58, 1997.
- 25 -FRANCISCO Jr., R. e ORTH, P. D. - **Processo de pré-ozonização das águas.** Revista DAE, Vol. 48, n° 152, pp. 48-52, jul/set 1988.
- 26 -FRELLO C.P. et al. **Avaliação da toxicidade aguda do pesticida carbofuran utilizando reativos biológicos: *Poecilia reticulata* e *Daphnia magna*.** Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental , ABES , Rio de Janeiro (RJ), 1999.
- 27 -GERALD, A. Edwards and AMIRTHARAJAH, A. **Removing Color Caused by Humic Acids.** Journal AWWA, pp., 50-57, March 1985.
- 28 -GICQUEL, L. **Curso Agrotóxico.** UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental , 43 p., Julho 1998.
- 29 - GICQUEL, L. A P. e LEÃO, J.C. **Estudos sobre a contaminação das águas do rio Cubatão Sul por carbamatos e Triazinas .** UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental , Projeto PADCT – Relatório de Atividades - 1997.
- 30 -GRASSI, M.T. e JARDIM, W. de Figueiredo **Ozonização de águas: aspectos químicos e toxicológicos.** Revista DAE-SABESP, n° 173, 6 p., Set/Out 1993.
- 31 -GUPTA, R.C. **Carbofuran toxicity.** J. Toxicol Environ Health, 43(4):383-418, December 1994.
- 32 -GUROL, M. D. **Factors Controlling the Removal of Organic Pollutants in Ozone Reactors.** Journal AWWA, pp. 55-60, August 1985.
- 33 -HAMMER, M. J. **Sistemas de Abastecimento de Água e Esgotos:** tradução de Sérgio A. S. Almeida, Rio de Janeiro, Livros técnicos e científicos Editora, 563 p., 1979.
- 34 -HAWK, R. E and KHAN A. R. **Carbofuran – Data Summary – FURADAN® Inseticide Nematicide.** FMC Corporation, 93 p. , 1976.
- 35 -JEKEL, Martin R. **Flocculation Effects of Ozone.** Ozone Science & Engineering, Vol. 16, pp. 55-56, 1994. USA.
- 36 -KILLOPS, Stephen D. **Volatile Ozonation Products of Aqueous Humic Material.** Water Research, Vol. 20, n° 2, pp. 153-165, 1986.

- 37 -KOGA, M. et al. **Laboratory - Scale Ozonation of Water Contaminated With Trace Pesticides.** Water Sci. Technol., Vol. 26. no. 9-11, pp. 2257-2260, 1992.
- 38 -KYOUNG, S. Ro et al. **Pesticides and Herbicides.** Water Environment Research, Vol. 69, no. 4 , pp. 664-665 , 1997.
- 39 -LANGLAIS, B. et al. **Ozone in Water Treatment : Application and Engineering.** "American Water Works Association Research Foundation: Compagnie Générale des Eaux." , Lewis Publishers, 569 p. , USA, 1991.
- 40 -LAPLANCHE, A . **Les Mélangeurs Statiques : Etat des Connaissances.** pp. 114-141, França, 1995.
- 41 -LEÃO, J.C. **Estudo do movimento do Carbofuran no Perfil de um Solo Agrícola.** Dissertação de mestrado . Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental . UFSC. Florianópolis, SC 1997.
- 42 -LIBÂNIO, M. **Filtração ascendente aplicada ao tratamento de água: uma análise de estações de Minas Gerais e Espírito Santo.** Revista da SABESP, pp. 7-10, nº. 166, Jul/Ago 1992.
- 43 -MASON, Y. et al. **Carbamate Inseticides: Removal From Water by Chlorination and Ozonation.** Water Research, Vol. 24, pp. 11-21, USA, 1990.
- 44 -MORTARI Jr., J. R. **Simulação do Potencial de Contaminação de Agrotóxicos nas Microbacias Hidrográficas de Santa Catarina.** UFSC, Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental , 39 p., 1995.
- 45 -NAJM, Issan N. and KRASNER, Stuart W. **Effects of bromide and NOM on by-product formation.** Journal AWWA, pp. 106-114, January 1995.
- 46 -PATTERSON, K. S. et al. **Mutagenicity of drinking water following disinfection.** J. Water SRT – Aqua, Vol. 44, nº 1 , pp. 1-9, 1995.
- 47 -PEYTON, Gary R. and GLAZE, W. H. **Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. Photolysis of Aqueous Ozone.** Environ. Sci. Technol, Vol. 22, nº 7, pp. 761-767, 1988.
- 48 -SDM – SECRETARIA DE ESTADO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. **Bacias Hidrográficas do Estado de Santa Catarina: Diagnóstico Geral.** 163 p., Florianópolis, 1997.
- 49 -SENS, M.L. et al. **Effects of anionic mineral species on decomposition of ozone in water .** Revue Des Science De L'Eau, 3, 325-341, 1990.

- 50 -SINGER, Philip C. **Formation and Control of Disinfection By-Products.** AWWA Anual Conference, New York City, 3p. , June 1994.
- 51 -SOMASUNDARAN, L. and COATS, R. J. **Pesticide Transformation Products in the Environment.** pp. 2-7 , USA, 1991.
- 52 -**STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater.** Edited by L.S. Clesceri. et al., A.W.W.A and Water Pollution Control Federation (17th ed.), 1989.
- 53 -STUCKI, S. **Process Technologies for Water Treatment.** Brown Boveri Research Center, Baden, Switzerland. pp. 150 –151, 1987.
- 54 -TAN, L. and AMY, G. L. **Comparing Ozonation and Membrane Separation for Color Removal and Disinfection By-product Control.** Journal AWWA, pp. 74-79, May 1991.
- 55 -TUHKANEN, T.A. et al. **The Effect of Preozonation, Ozone/Hydrogen Peroxide Treatment , and Nanofiltration on the Removal of Organic Matter from Drinking Water.** Ozone Science & Engineering, Vol. 16, pp. 367-383, 1994.
- 56 -TOBIASON, J.E et al. **Effects of ozonation on optimal coagulando dosing in drinking water treatment.** J. Water SRT- Aqua, Vol.44 . n° 3, pp. 142-150, 1995.
- 57 -USEPA **Drinking Water: Ozone Technology from innovation to application.** <http://WWW.epa.gov/innov/tech.html>, February 1997.
- 58 -USEPA **N-Methylcarbamates by Hygh Performance Liquid Chromatography (HPLC).** Method 8318, 18p., USA, September 1994.
- 59 -USEPA **What is a Pesticide ?** <http://WWW.epa.gov/pesticides/Whatis.htm>, February ,1997.
- 60 -VIANNA, M.R. **Hidráulica Aplicada às Estações de Tratamento de Água.** São Paulo, 3ª edição, 1997.
- 61 -WILLIAMS, Mary E. and DARBY, J. L. **Measuring Ozone by Indigo Method: Interference of Suspended Material.** JEE, pp. 988-993, Nov/Dez 1992.
- 62 -YAO, David C.C. and HAAG, W. R. **Rate Constants for Direct Reactions of Ozone With several Drinking Water Contaminants.** Water Research, Vol. 25, n°7, pp. 761-773, 1991.

9. ANEXOS

ANEXO 01 – Planilhas e gráficos de Jar Test's, e gráficos dos ensaios de Filtração Direta Ascendente.

rodada = 01		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 12/02/98					
Parâmetro		Dosagem de Sulfato de Alumínio (mg/l)					
		8	10	12	14	16	18
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l	0,204	0,206	0,16	0,049	0,037	0,044
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l	0,203	0,201	0,196	0,083	0,058	0,051
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l	0,18	0,189	0,171	0,105	0,05	0,046
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l	0,161	0,161	0,152	0,131	0,088	0,049
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l	3,14	3,9	2,55	0,302	0,175	0,16
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l	4,28	4,64	3,9	0,512	0,306	0,147
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l	4,29	4,35	4,12	1,59	0,184	0,124
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l	5,38	5,41	5,08	3,96	1,83	0,548
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
cor aparente final (uc)	0 mg O3/l	50	60	40	10	5	2,5
cor aparente final (uc)	1 mg O3/l	50	50	40	15	5	5
cor aparente final (uc)	2,5 mg O3/l	35	30	30	15	5	2,5
cor aparente final (uc)	4 mg O3/l	25	25	25	20	15	5
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
pH da água filtrada	0 mg O3/l	6,2	6,02	5,85	5,45	5,2	4,93
pH da água filtrada	1 mg O3/l	6,43	6,12	6,02	5,93	5,6	5,75
pH da água filtrada	2,5 mg O3/l	6,22	6,1	5,96	5,62	5,53	5,31
pH da água filtrada	4 mg O3/l	6,3	6,11	6,07	5,75	5,38	5,17
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
	Parâmetro	Dose de Ozônio (mg/l)				valor	
	Ozônio (mg/l)	0	1	2,5	4	médio	
	Cor aparente (u.c)	80	50	40	50	55	
	Absorbância (UV 254nm)	0,231	0,211	0,201	0,218	0,215	
	Turbidêz (NTU)	8,02	6,93	9,22	13,9	9,518	
	pH	7,17	7,08	7	7,13	7,095	
	Alcal.Total (mg/ CaCO3)	15	15	16	16	15,5	
	Temperatura (C)	22,5	26	26	25	24,88	
	COT (mg/l)	7,9	NE	NE	NE	7,9	
	Ozônio / COT (mg/mg)	0	0,13	0,32	0,51		
	Dureza Total (mg/l CaCO3)	25					

Tabela J1 - Características físico-químicas das águas Bruta, e das Pré-ozonizadas antes e após a filtragem em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

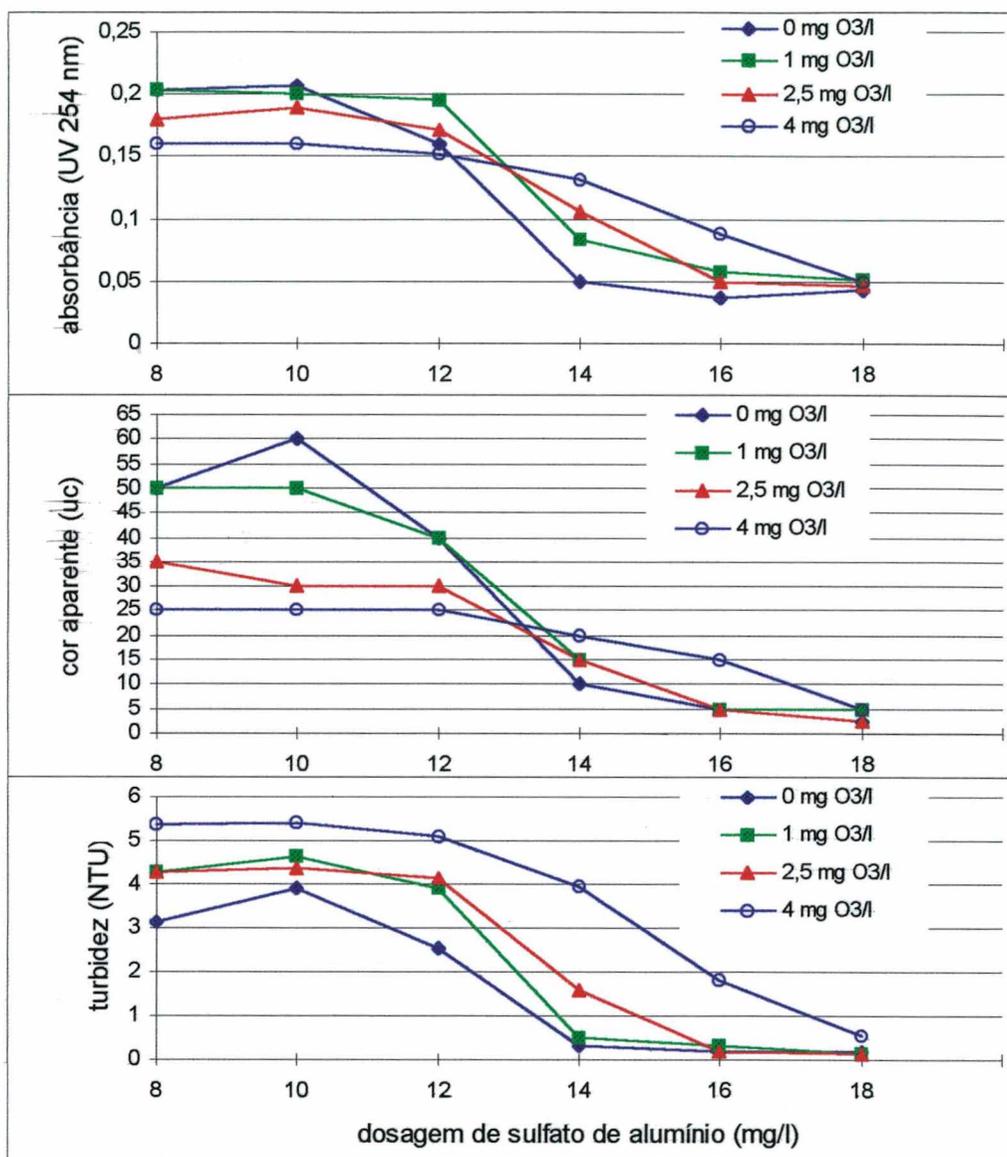


Figura JT1 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST - ÁGUA 1)

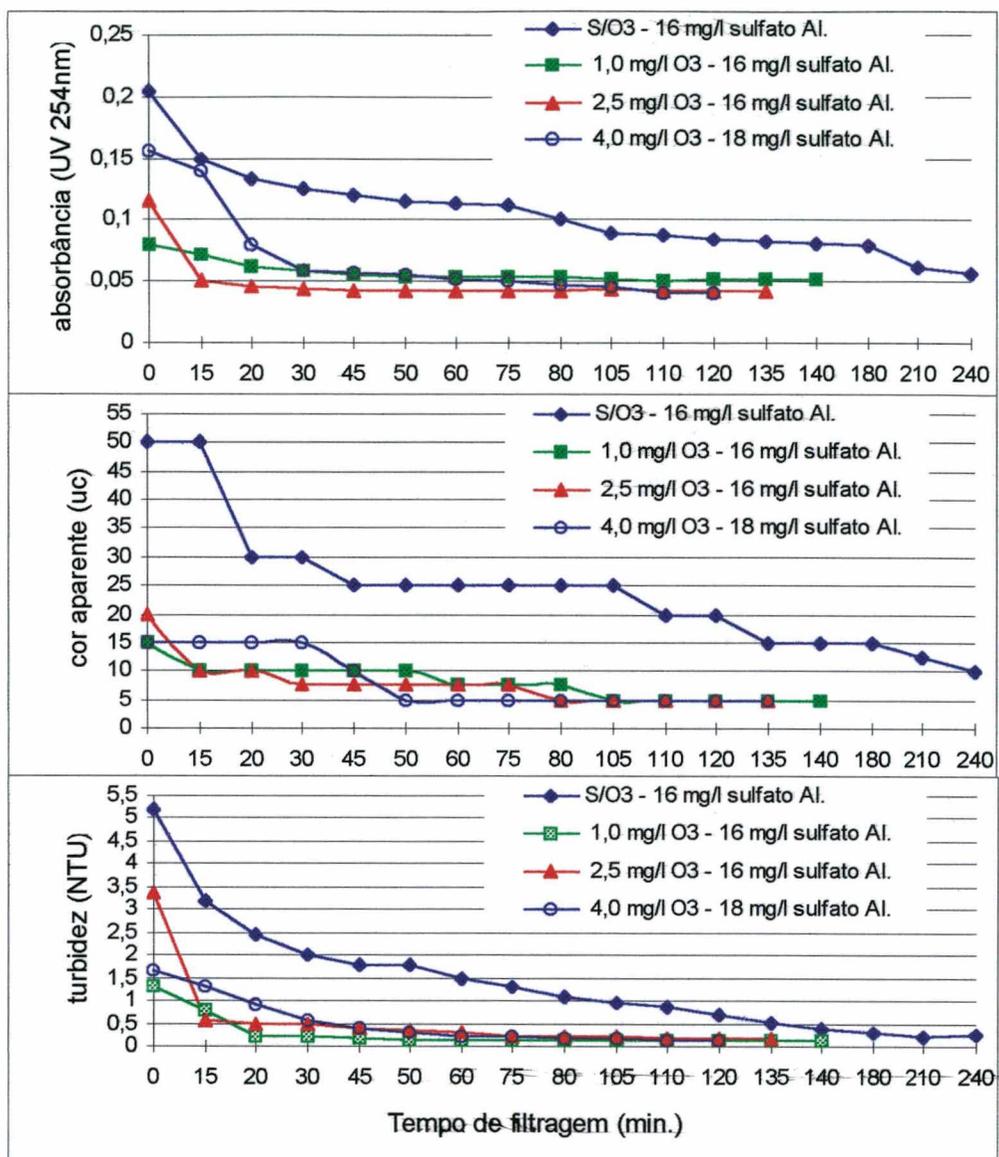


Figura FD1 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE - ÁGUA 1

rodada = 02		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 19/02/98							
Parâmetro		DOSAGEM DE SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)							
		10	12	14	16	18	20	22	24
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l		0,13	0,07	0,05	0,05	0,04	0,03	
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l		0,16	0,08	0,05	0,04	0,04	0,04	
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l	0,19	0,19	0,15	0,09	0,08	0,05		
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l			0,09	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
dosagem sulfato(mg/l)		10	12	14	16	18	20	22	24
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l		1,35	0,14	0,15	0,14	0,12	0,2	
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l		3,73	0,26	0,15	0,08	0,23	0,08	
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l	3,26	2,53	1,65	0,27	0,27	0,23		
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l			1,68	0,11	0,12	0,07	0,14	0,23
dosagem sulfato(mg/l)		10	12	14	16	18	20	22	24
cor final (uc)	0 mg O3/l		25	15	5	5	5	5	
cor final (uc)	1 mg O3/l		35	15	10	2,5	2,5	2,5	
cor final (uc)	2,5 mg O3/l	25	15	15	2,5	2,5	2,5		
cor final (uc)	4 mg O3/l			15	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
dosagem sulfato(mg/l)		10	12	14	16	18	20	22	24
pH da água filtrada	0 mg O3/l		6,27	6,29	5,96	5,82	5,7	5,5	
pH da água filtrada	1 mg O3/l		6,39	6,28	6,12	6,02	5,83	5,45	
pH da água filtrada	2,5 mg O3/l	6,52	6,45	6,35	6,18	5,98	5,8		
pH da água filtrada	4 mg O3/l			6,12	5,83	5,54	5,43	5,27	5,21
		CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA						valor	
		Parâmetro		Dose de Ozônio (mg/l)				médio	
		Ozônio (mg/l)		0	1	2,5	4		
		Cor aparente (u.c)		50	50	50	35	46,3	
		Absorbância (UV 254nm)		0,22	0,21	0,22	0,16	0,2	
		Turbidêz (NTU)		8,96	10,2	10,6	8,81	9,64	
		pH		7,17	7,06	7,06	6,82	7,03	
		Alcal.Total (mg/ CaCO3)		17	16	16	15	16	
		Temperatura (C)		23	27	25	25	25	
		COT (mg/l)		6,83	NE	NE	NE	6,83	
		Ozônio / COT		0	0,15	0,37	0,58		
		Dureza Total (mg/l CaCO3)		25,6					

Tabela J2 - Características físico-químicas das águas Bruta, e das Pré-ozonizadas antes e após a filtração em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

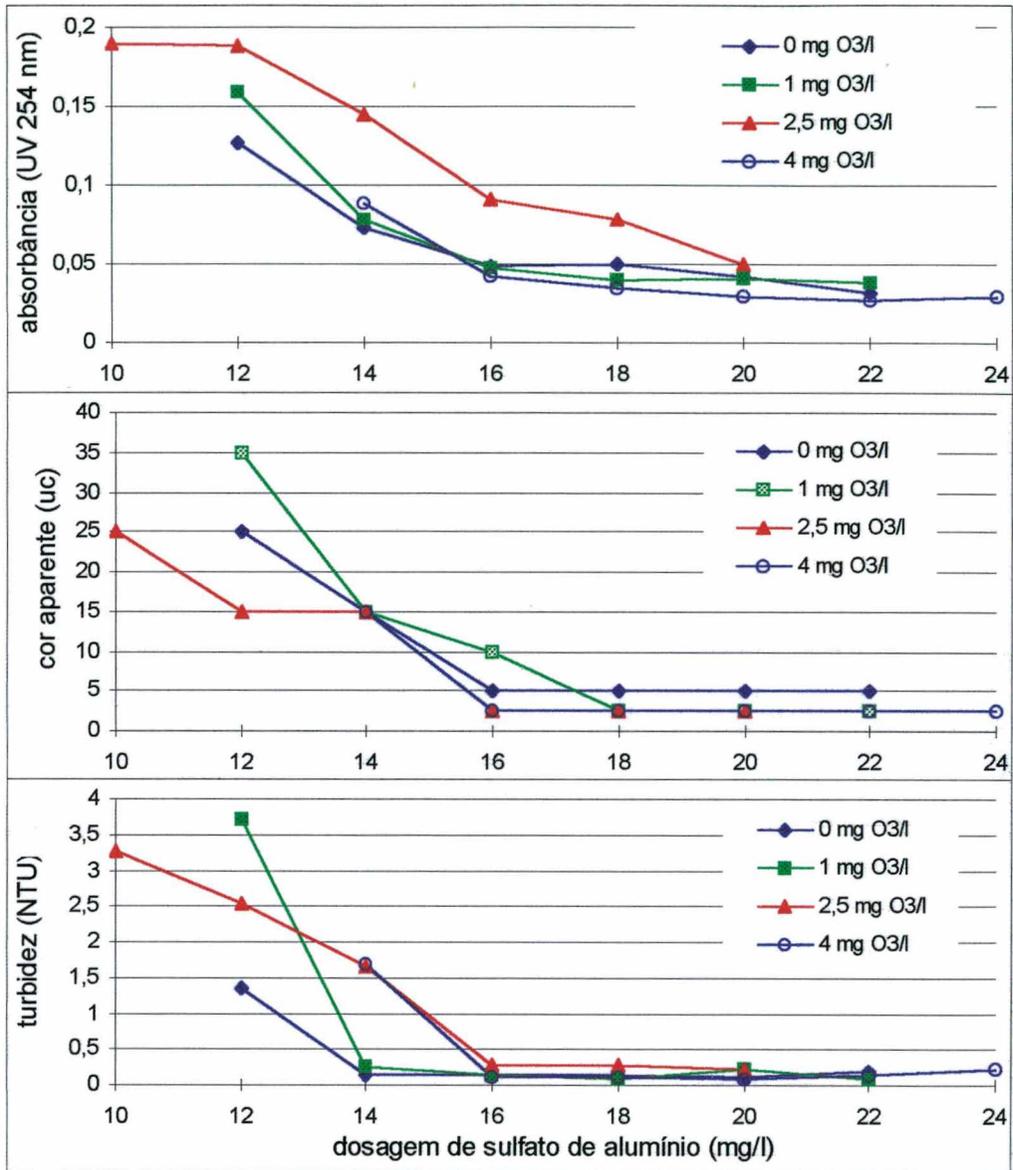


Figura JT2 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST - ÁGUA 2)

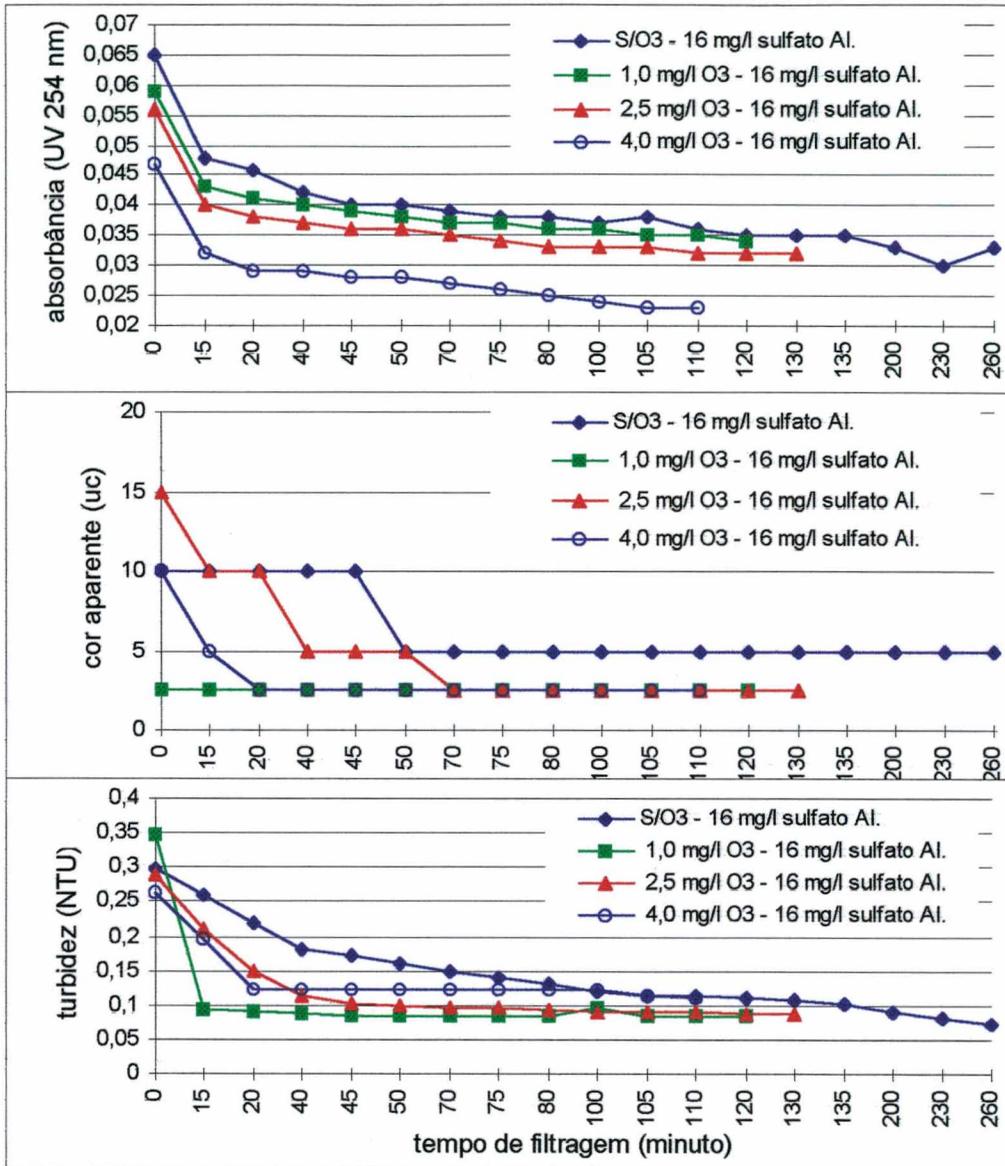


Figura FD2 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE - ÁGUA 2

rodada = 03		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 06/03/98					
Parâmetro		Dosagem de sulfato de alumínio (mg/l)					
		8	10	12	14	16	18
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l	0,12	0,084	0,072	0,055	0,061	0,064
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l	0,107	0,034	0,031	0,031	0,042	0,05
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l	0,122	0,059	0,039	0,039	0,046	0,064
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l	0,102	0,051	0,038	0,044	0,037	0,056
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l	2,73	0,483	0,245	0,261	0,277	0,32
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l	3,39	0,258	0,188	0,367	1,05	1,18
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l	4,23	0,265	0,1	0,08	0,513	1,39
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l	3,69	0,134	0,154	0,258	0,169	1,22
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
cor aparente final (uc)	0 mg O3/l	25	15	10	5	5	5
cor aparente final (uc)	1 mg O3/l	20	5	5	5	10	10
cor aparente final (uc)	2,5 mg O3/l	25	5	5	2,5	5	10
cor aparente final (uc)	4 mg O3/l	20	2,5	5	5	5	10
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
pH da água filtrada	0 mg O3/l	6,28	6,17	6	5,72	5,58	5,29
pH da água filtrada	1 mg O3/l	6,51	6,37	6,19	5,89	5,67	5,35
pH da água filtrada	2,5 mg O3/l	6,48	6,37	6,2	5,97	5,75	5,44
pH da água filtrada	4 mg O3/l	6,4	6,28	6,19	5,99	5,74	5,45
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							valor
	Parâmetro	Dose de Ozônio (mg/l)				médio	
	ozônio (mg/l)	0	1	2,5	4		
	Cor aparente (u.c)	35	30	25	20	27,5	
	Absorbância (UV 254nm)	0,164	0,145	0,139	0,113	0,14	
	Turbidêz (NTU)	9,5	7,6	7,85	8,07	8,255	
	pH	7,15	7,01	6,98	6,96	7,025	
	Alcal.Total (mg/ CaCO3)	12	12	12	12	12	
	Temperatura (C)	26,2	30,1	29,4	28,2	28,48	
	COT (mg/l)	4,04	NE	NE	NE		
	Ozônio / COT (mg/mg)	0	0,25	0,62	0,99		
	Dureza Total(mg/l CaCO3)	22					

Tabela J3 - Características físico-químicas das águas Bruta, e das Pré-ozonizadas antes e após a filtragem em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

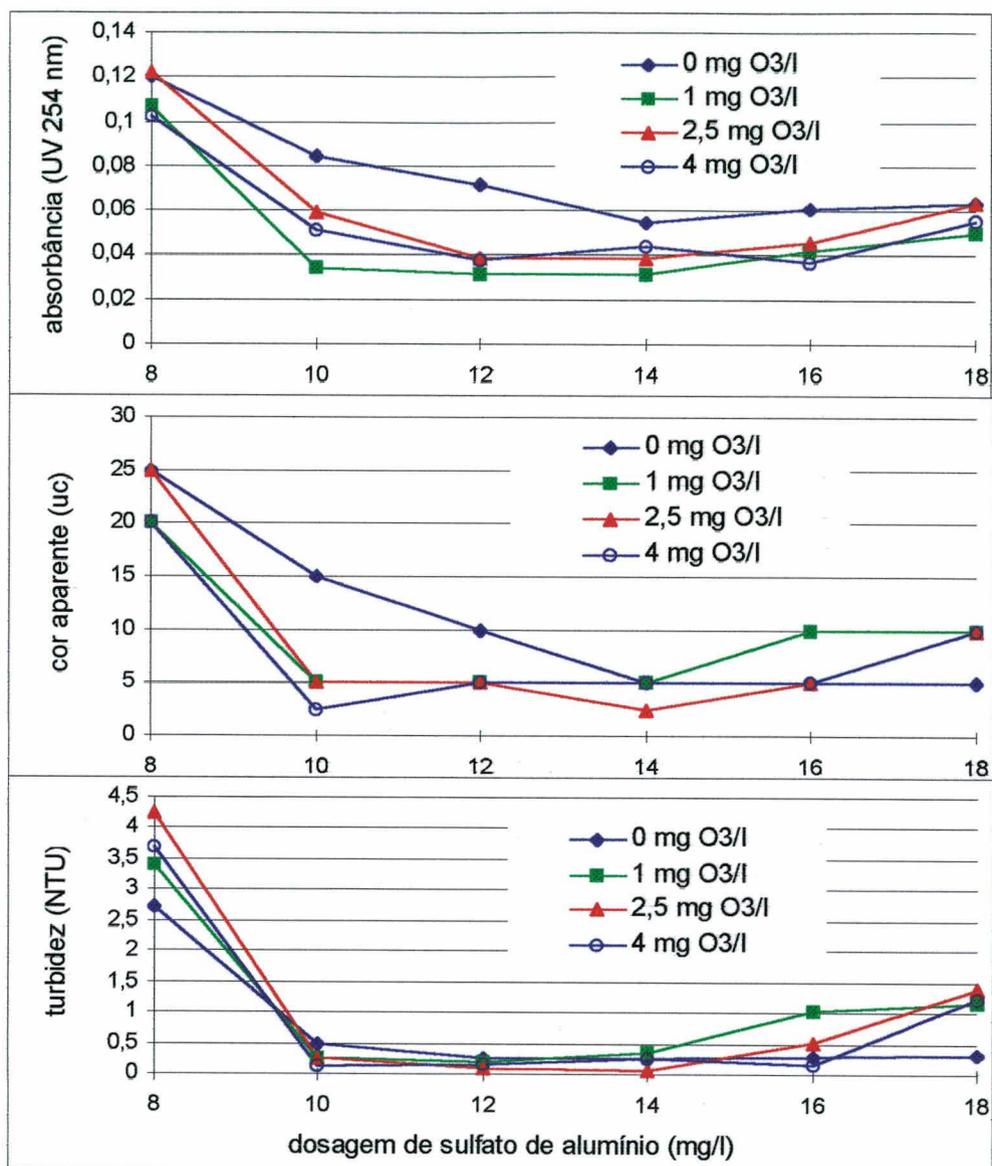


Figura JT3 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST- ÁGUA 3)

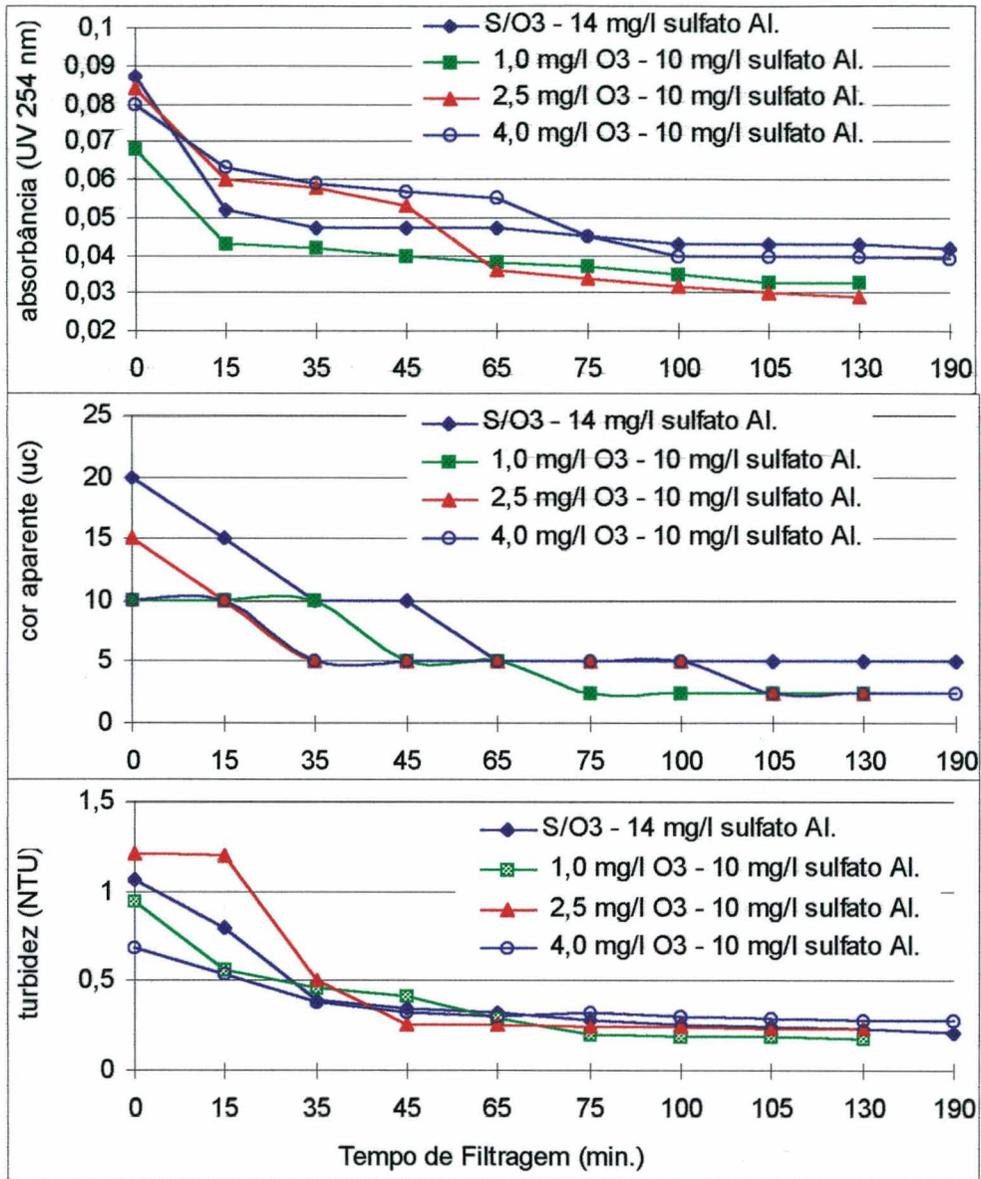


Figura FD3 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE - ÁGUA 3

rodada = 04		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 27/05/98					
Parâmetro		Dosagem de sulfato de alumínio (mg/l)					
		2,5	4	5	6	7,5	9
dosagem sulfato(mg/l)		2,5	4	5	6	7,5	9
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l	0,09	0,086	0,057	0,051	0,066	0,069
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l	0,071	0,064	0,054	0,047	0,033	0,033
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l	0,057	0,049	0,035	0,026	0,032	0,035
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l	0,076	0,076	0,063	0,06	0,065	0,057
dosagem sulfato(mg/l)		2,5	4	5	6	7,5	9
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l	1,87	0,364	0,152	0,136	0,547	1,31
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l	2,36	1,65	1,15	0,414	0,215	0,233
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l	2,07	1,47	0,465	0,253	0,45	0,57
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l	1,96	1,75	1,26	0,65	0,647	0,754
dosagem sulfato(mg/l)		2,5	4	5	6	7,5	9
cor aparente final (uc)	0 mg O3/l	15	10	5	2,5	10	15
cor aparente final (uc)	1 mg O3/l	15	10	10	5	2,5	2,5
cor aparente final (uc)	2,5 mg O3/l	10	10	5	2,5	5	5
cor aparente final (uc)	4 mg O3/l	10	10	10	5	10	10
dosagem sulfato(mg/l)		2,5	4	5	6	7,5	9
pH da água filtrada	0 mg O3/l	6,5	6,48	6,42	6,35	6,24	6,15
pH da água filtrada	1 mg O3/l	6,44	6,43	6,4	6,36	6,28	6,19
pH da água filtrada	2,5 mg O3/l	6,44	6,45	6,4	6,32	6,23	6,12
pH da água filtrada	4 mg O3/l	6,51	6,48	6,47	6,36	6,3	6,15
pH da água filtrada							
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							valor
	Parâmetro	Dose de Ozônio (mg/l)				valor médio	
	Ozônio (mg/l)	0	1	2,5	4		
	Cor aparente (u.c)	15	15	10	15	13,75	
	Absorbância (UV 254nm)	0,07	0,075	0,055	0,067	0,067	
	Turbidêz (NTU)	3,32	4,47	3,54	3,72	3,763	
	pH	7,02	6,9	7	7,02	6,985	
	Alcal.Total (mg/ CaCO3)	14	14	14	14	14	
	Temperatura (C)	21	22	22	21	21,5	
	COT (mg/l)	0,84	NE	NE	NE		
	Ozônio / COT (mg/mg)	0	1,19	2,98	4,76		
	Dureza Total (mg/l CaCO3)	23					

Tabela J4 - Características físico-químicas das águas Bruta, e das Pré-ozonizadas antes e após a filtragem em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

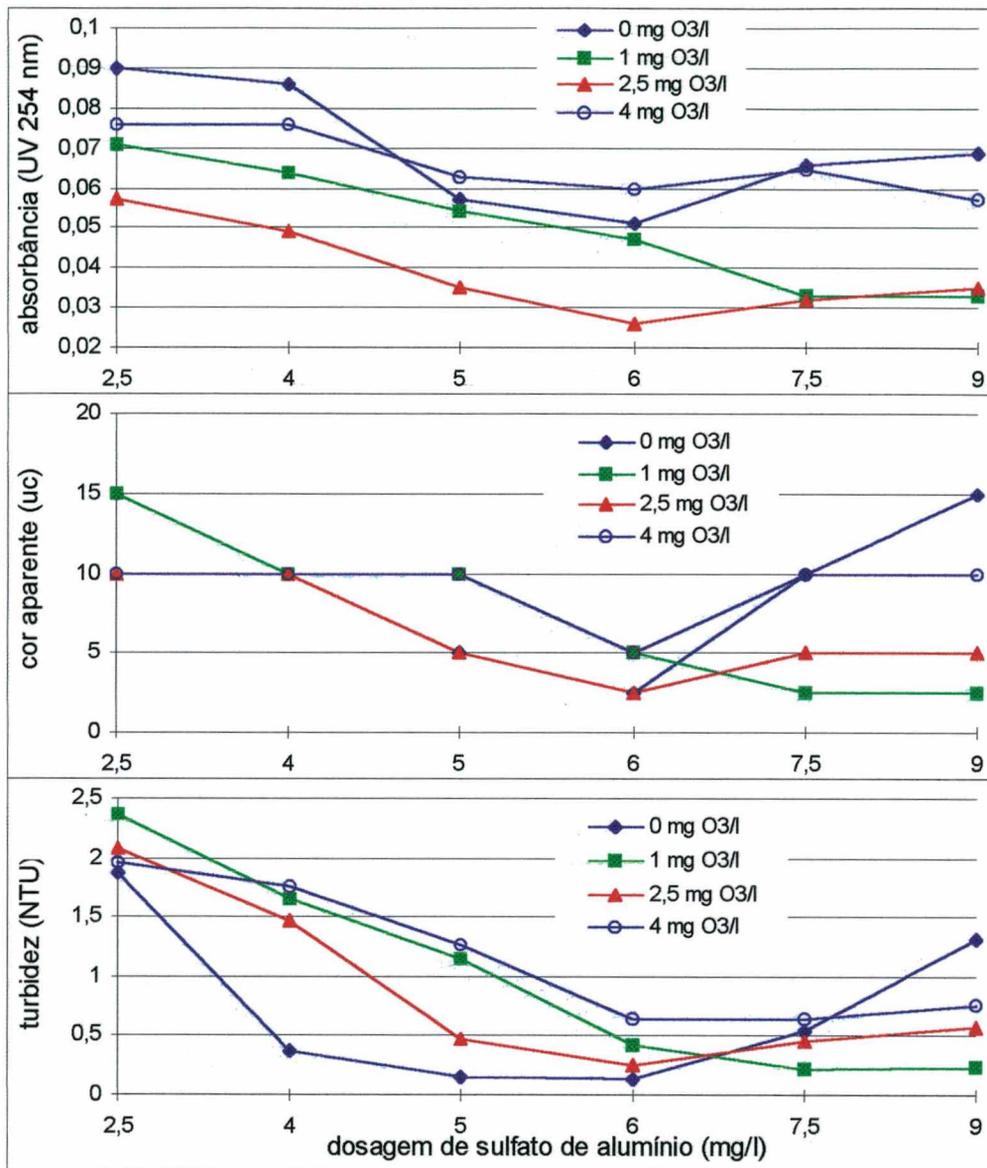


Figura JT4 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST - ÁGUA 4)

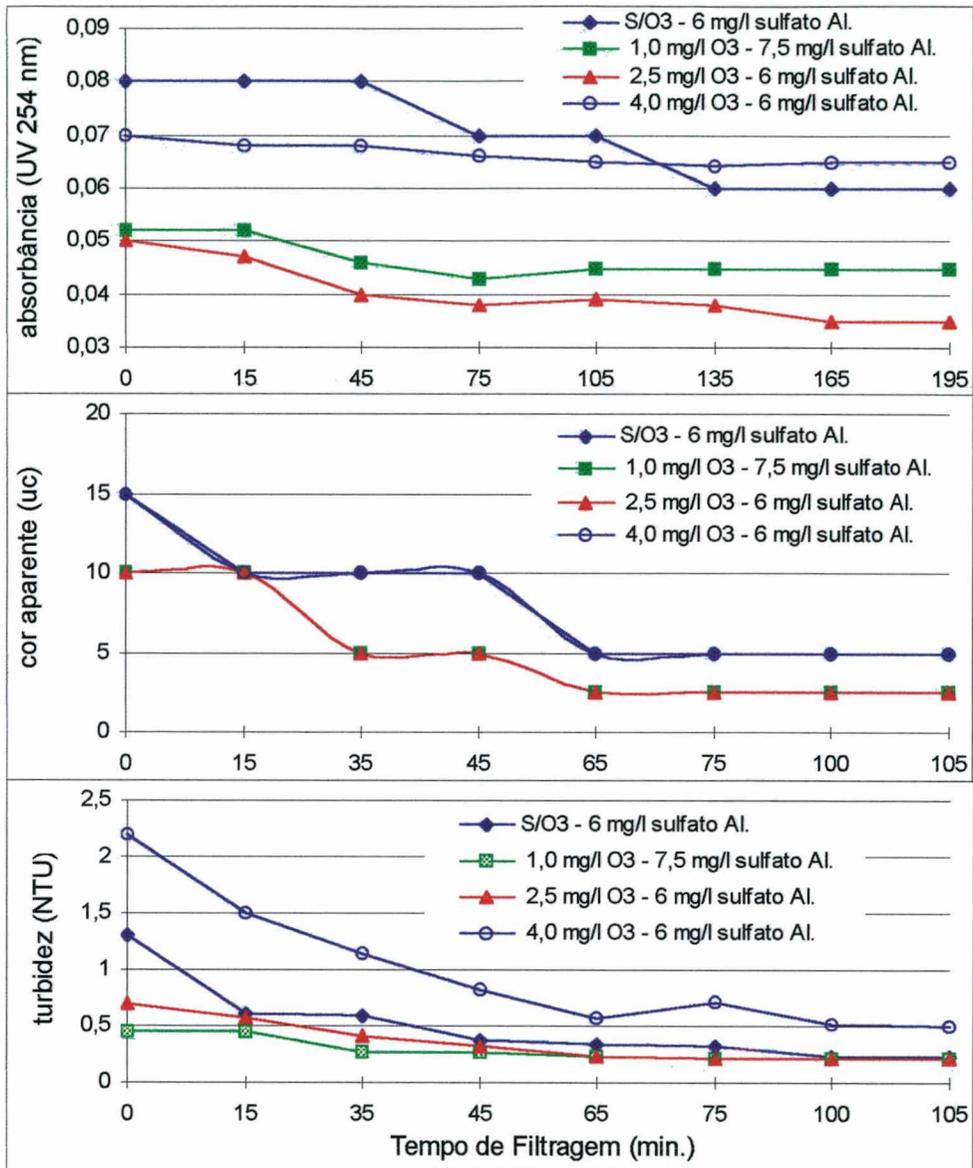


Figura FD4 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE - ÁGUA 4

rodada = 05		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 05/06/98						
Parâmetro		DOSAGEM DE SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)						
		5	6	7,5	9	10,5	12	13,5
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l		0,047	0,041	0,041	0,041	0,043	0,045
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l		0,059	0,05	0,05	0,052	0,053	0,053
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l		0,045	0,04	0,04	0,036	0,034	0,04
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l	0,072	0,051	0,041	0,042	0,041	0,036	
dosagem sulfato(mg/l)		5	6	7,5	9	10,5	12	13,5
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l		0,66	0,592	0,423	0,495	0,737	0,609
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l		0,683	0,298	0,343	0,414	0,621	0,541
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l		0,651	0,625	0,503	0,356	0,395	0,554
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l	2,4	0,93	0,415	0,3	0,382	0,215	
dosagem sulfato(mg/l)		5	6	7,5	9	10,5	12	13,5
cor aparente final (uc)	0 mg O3/l		10	10	5	5	10	10
cor aparente final (uc)	1 mg O3/l		10	5	5	5	5	10
cor aparente final (uc)	2,5 mg O3/l		10	5	5	5	2,5	5
cor aparente final (uc)	4 mg O3/l	15	10	5	5	5	2,5	
dosagem sulfato(mg/l)		5	6	7,5	9	10,5	12	13,5
pH da água filtrada	0 mg O3/l		6,59	6,57	6,5	6,38	6,36	6,28
pH da água filtrada	1 mg O3/l		6,69	6,63	6,59	6,46	6,32	6,23
pH da água filtrada	2,5 mg O3/l		6,61	6,56	6,53	6,45	6,33	6,24
pH da água filtrada	4 mg O3/l		6,58	6,49	6,46	6,4	6,33	6,26
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA								valor
Parâmetro	Dose de Ozônio (mg/l)					valor		
ozônio (mg/l)	0	1	2,5	4	médio			
Cor aparente (u.c)	30	30	25	25	27,5			
Absorbância (UV 254nm)	0,113	0,117	0,102	0,097	0,107			
Turbidêz (NTU)	8,07	7,69	7,61	8,66	8,008			
pH	7	7,01	7,09	7,03	7,033			
Alcal.Total (mg/ CaCO3)	19	19	19	19	19			
Temperatura (C)	17,5	18	16	18	17,38			
COT (mg/l)	2,03	NE	NE	NE				
Ozônio / COT (mg/mg)	0	0,49	1,23	1,97				
Dureza Total(mg/l CaCO3)	ND							

Tabela J5 - Características físico-químicas das águas Bruta, e das Pré-ozonizadas antes e após a filtragem em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

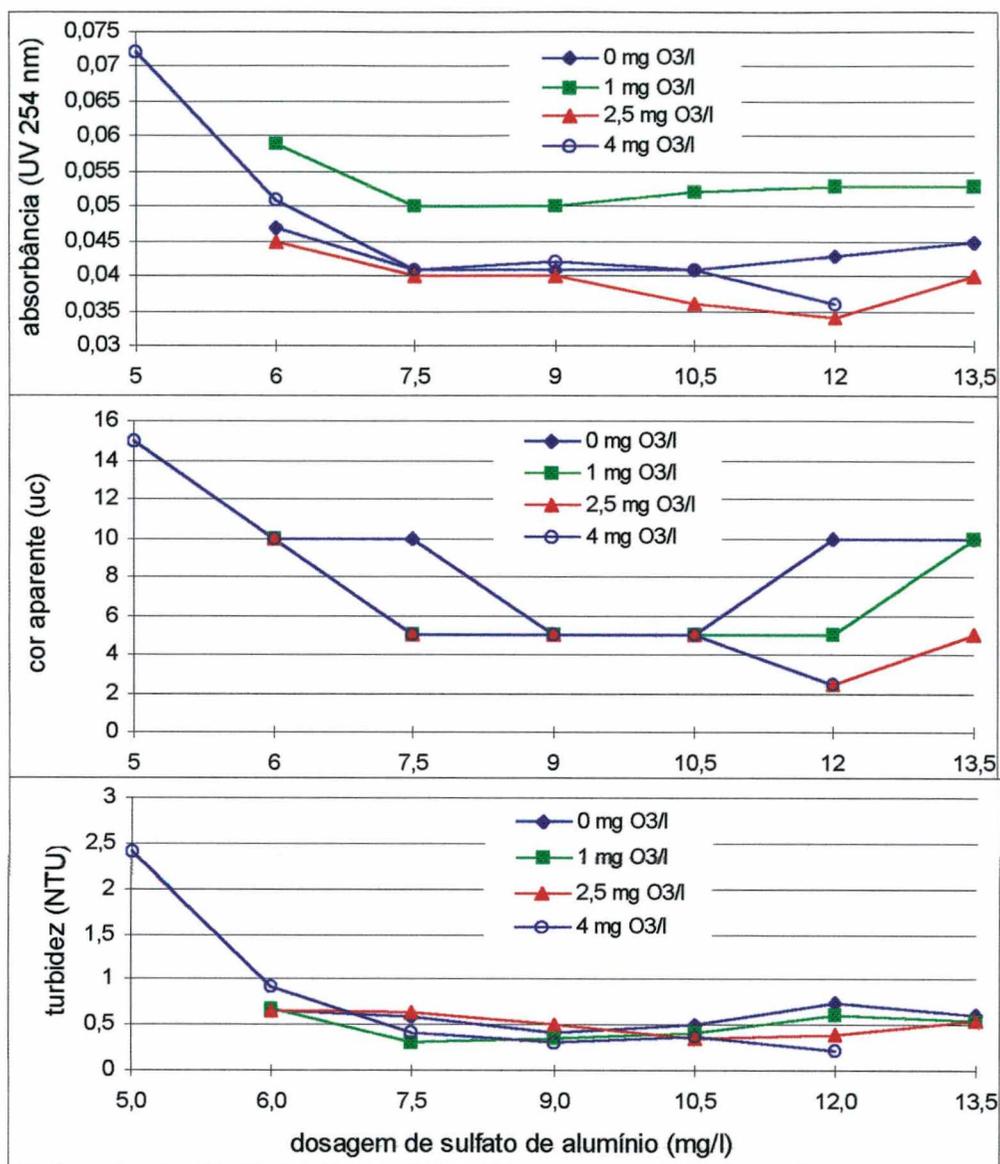


Figura JT5 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST - ÁGUA 5)

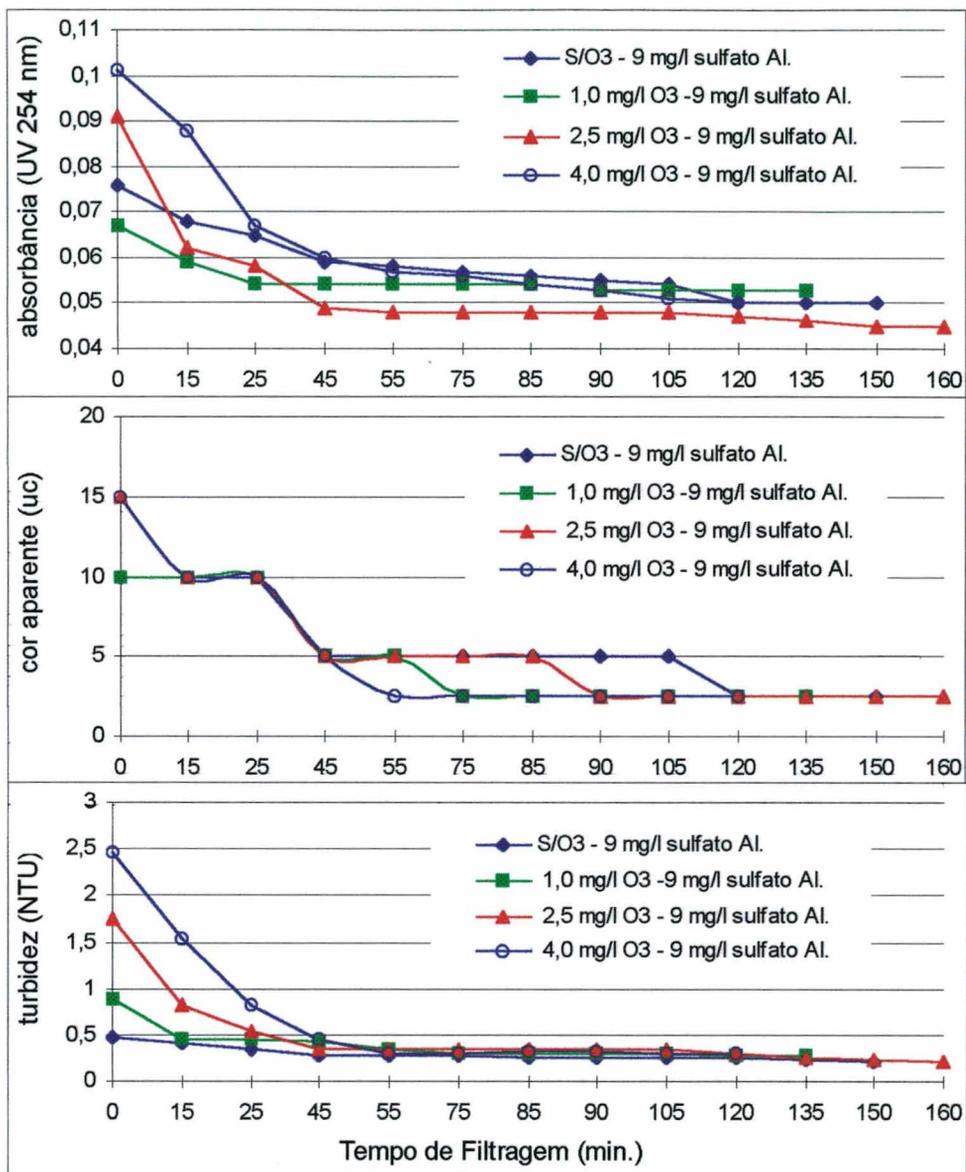


Figura FD5 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE - ÁGUA 5

rodada = 06		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 20/06/98						
Parâmetro		Dosagem de sulfato de alumínio (mg/l)						
		12	14	16	18	20	22	
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l	0,272	0,155	0,117	0,109	0,111	0,112	
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l	0,274	0,178	0,137	0,137	0,14	0,14	
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l	0,274	0,198	0,152	0,141	0,144	0,14	
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l	0,224	0,19	0,158	0,15	0,146	0,148	
dosagem sulfato(mg/l)		12	14	16	18	20	22	
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l	6,64	1,93	0,773	0,413	0,459	0,845	
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l	7,1	2,41	0,863	0,687	0,914	1,15	
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l	8,38	4,2	1,31	0,799	1,19	0,71	
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l	6,58	4,1	1,66	1,28	1,32	1,35	
dosagem sulfato(mg/l)		12	14	16	18	20	22	
cor aparente final (uc)	0 mg O3/l	40	15	5	2,5	2,5	5	
cor aparente final (uc)	1 mg O3/l	45	20	15	5	5	5	
cor aparente final (uc)	2,5 mg O3/l	45	25	15	5	5	10	
cor aparente final (uc)	4 mg O3/l	30	15	10	5	5	5	
dosagem sulfato(mg/l)		12	14	16	18	20	22	
pH da água filtrada	0 mg O3/l	5,76	5,57	5,29	5,25	5,1	5,07	
pH da água filtrada	1 mg O3/l	5,5	5,3	5,17	5,03	5	4,97	
pH da água filtrada	2,5 mg O3/l	5,52	5,29	5,15	5,01	4,98	4,95	
pH da água filtrada	4 mg O3/l	5,4	5,27	5,22	5,17	5,08	5	
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							valor	
Parâmetro	Dose de Ozônio (mg/l)					valor médio		
ozônio (mg/l)	0	1	2,5	4				
Cor aparente (u.c)	70	60	35	30	48,75			
Absorbância (UV 254nm)	0,324	0,315	0,297	0,256	0,298			
Turbidêz (NTU)	10,9	10	9,86	9,7	10,12			
pH	7,04	6,83	6,8	6,8	6,868			
Alcal.Total (mg/ CaCO3)	13	12	12	12	12,25			
Temperatura (C)	15	15	15	15	15			
COT (mg/l)	14,23	NE	NE	NE				
Ozônio / COT (mg/mg)	0	0,07	0,17	0,28				
Dureza Total(mg/l CaCO3)	23,5							

Tabela J6 - Características físico-químicas das águas Bruta, e das Pré-ozonizadas antes e após a filtragem em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

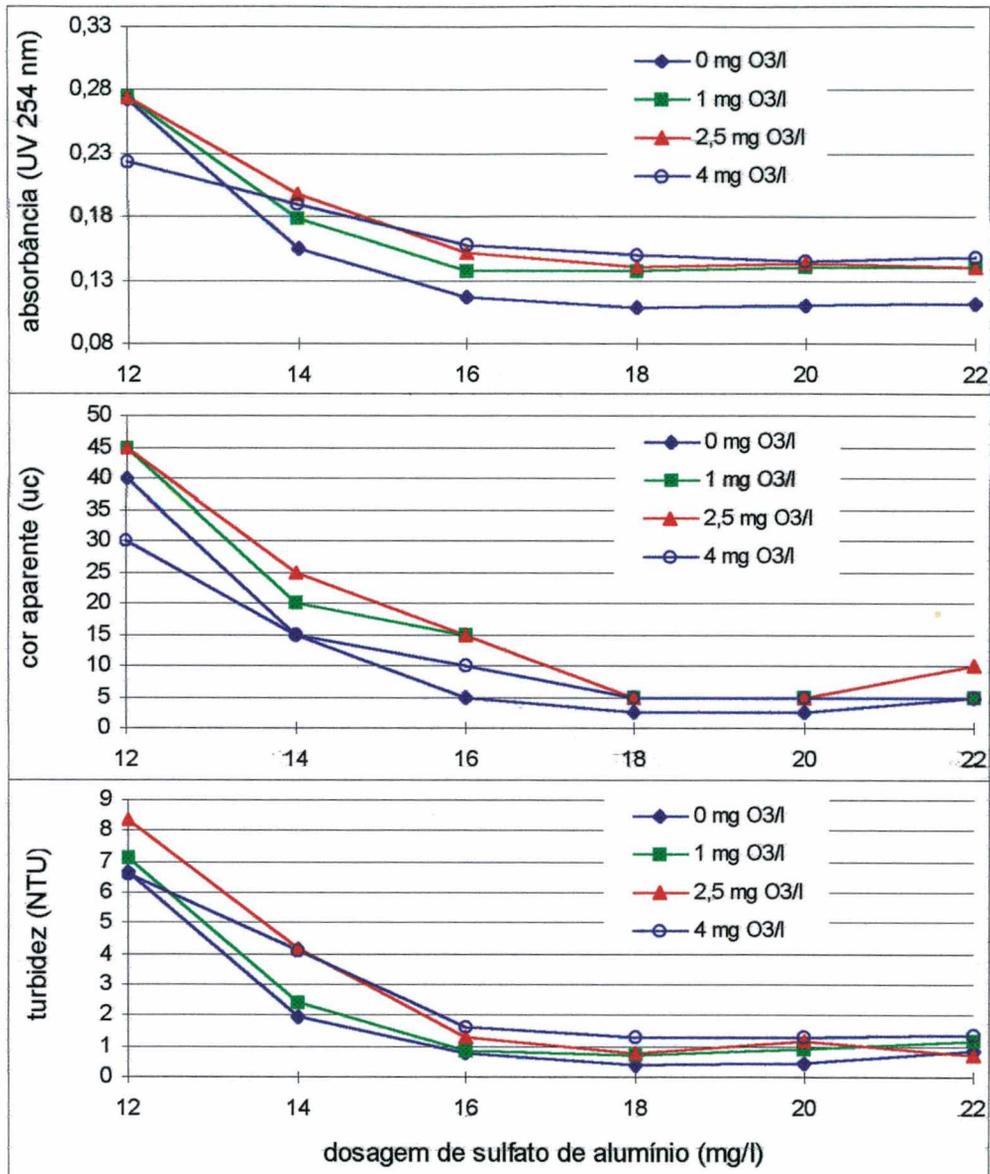


Figura JT6 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST - ÁGUA 6)

rodada = 07		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 11/07/98					
Parâmetro		Dosagem de sulfato de alumínio (mg/l)					
		10	13	15	16	17,5	19
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l	0,221	0,078	0,07	0,074	0,075	0,074
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l	0,217	0,092	0,08	0,086	0,084	0,087
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l	0,202	0,091	0,082	0,08	0,079	0,079
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l	0,161	0,091	0,084	0,084	0,085	0,085
dosagem sulfato(mg/l)		10	13	15	16	17,5	19
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l	3,54	0,338	0,163	0,251	0,37	0,575
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l	4,39	0,49	0,273	0,457	0,575	0,315
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l	4,28	0,41	0,195	0,15	0,192	0,157
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l	3,06	0,339	0,232	0,213	0,356	0,218
dosagem sulfato(mg/l)		10	13	15	16	17,5	19
cor aparente final (uc)	0 mg O3/l	30	5	2,5	2,5	2,5	2,5
cor aparente final (uc)	1 mg O3/l	30	5	5	5	5	5
cor aparente final (uc)	2,5 mg O3/l	30	5	2,5	2,5	2,5	2,5
cor aparente final (uc)	4 mg O3/l	20	5	5	5	5	5
dosagem sulfato(mg/l)		10	13	15	16	17,5	19
pH da água filtrada	0 mg O3/l	6,14	5,42	5,38	5,3	5,25	5,09
pH da água filtrada	1 mg O3/l	6,19	5,64	5,2	5,19	5,14	5,11
pH da água filtrada	2,5 mg O3/l	5,64	5,3	5,1	5,04	5	4,94
pH da água filtrada	4 mg O3/l	5,72	5,35	5,31	5,29	5,25	5,22
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							valor
Parâmetro	Dose de Ozônio (mg/l)				valor		
ozônio (mg/l)	0	1	2,5	4	médio		
Cor aparente (u.c)	45	40	35	30	37,5		
Absorbância (UV 254nm)	0,255	0,238	0,228	0,198	0,23		
Turbidez (NTU)	6,96	6,44	6,94	7,41	6,938		
pH	7,14	6,96	6,91	6,89	6,975		
Alcal.Total (mg/ CaCO3)	13	11	11	11	11,5		
Temperatura (C)	15	15	15	15	15		
COT (mg/l)	9,03	NE	NE	NE			
Ozônio / COT (mg/mg)	0	0,11	0,28	0,44			
Dureza Total(mg/l CaCO3)	ND						

Tabela J7 - Características físico-químicas das águas Bruta, e das Pré-ozonizadas antes e após a filtragem em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

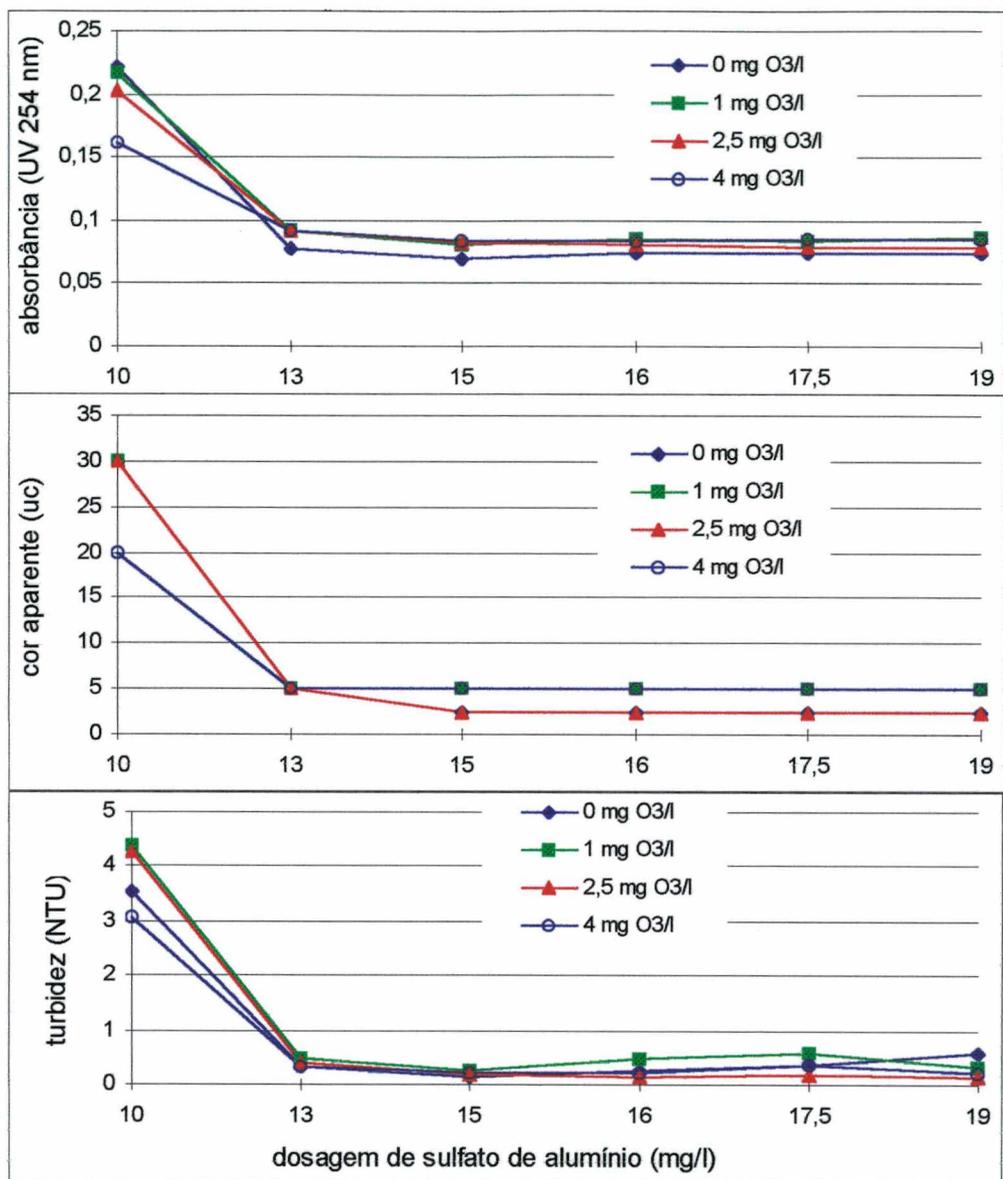


Figura JT7 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST - ÁGUA 7)

rodada = 08		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 08/08/98					
Parâmetro							
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l	0,203	0,149	0,068	0,065	0,077	0,101
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l	0,186	0,166	0,123	0,08	0,069	0,073
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l	0,153	0,142	0,114	0,069	0,061	0,063
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l	0,163	0,154	0,147	0,088	0,066	0,063
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l	4,31	2,99	0,442	0,576	0,458	2
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l	3,93	3,33	0,774	0,739	0,249	0,073
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l	3,38	3,24	1,74	0,343	0,255	0,293
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l	3,74	3,16	2,05	0,922	0,475	0,295
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
cor aparente final (uc)	0 mg O3/l	30	25	5	7,5	7,5	20
cor aparente final (uc)	1 mg O3/l	25	25	10	7,5	5	5
cor aparente final (uc)	2,5 mg O3/l	20	20	10	5	5	5
cor aparente final (uc)	4 mg O3/l	20	20	10	7,5	5	5
dosagem sulfato(mg/l)		8	10	12	14	16	18
pH da água filtrada	0 mg O3/l	6,04	5,8	5,63	5,44	5,25	5,04
pH da água filtrada	1 mg O3/l	6,02	5,72	5,6	5,41	5,19	4,98
pH da água filtrada	2,5 mg O3/l	6	5,65	5,52	5,37	5,08	4,92
pH da água filtrada	4 mg O3/l	6,07	5,64	5,61	5,42	5,2	5,05
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							valor
Parâmetro	Dose de Ozônio (mg/l)						médio
ozônio (mg/l)		0	1	2,5	4		
Cor aparente (u.c)		35	30	25	25	28,75	
Absorbância (UV 254nm)		0,211	0,193	0,155	0,159	0,18	
Turbidêz (NTU)		5,07	5,87	4,89	5,39	5,305	
pH		7,13	7,09	7,06	7,1	7,095	
Alcal.Total (mg/ CaCO3)		14	13	14	14	13,75	
Temperatura (C)		18	18	19	18	18,25	
COT (mg/l)		6,15	NE	NE	NE		
Ozônio / COT (mg/mg)		0	0,16	0,41	0,65		
Dureza Total(mg/l CaCO3)		ND					

Tabela J8 - Características físico-químicas das águas Bruta, e da Pré-ozonizadas antes e após a filtragem em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

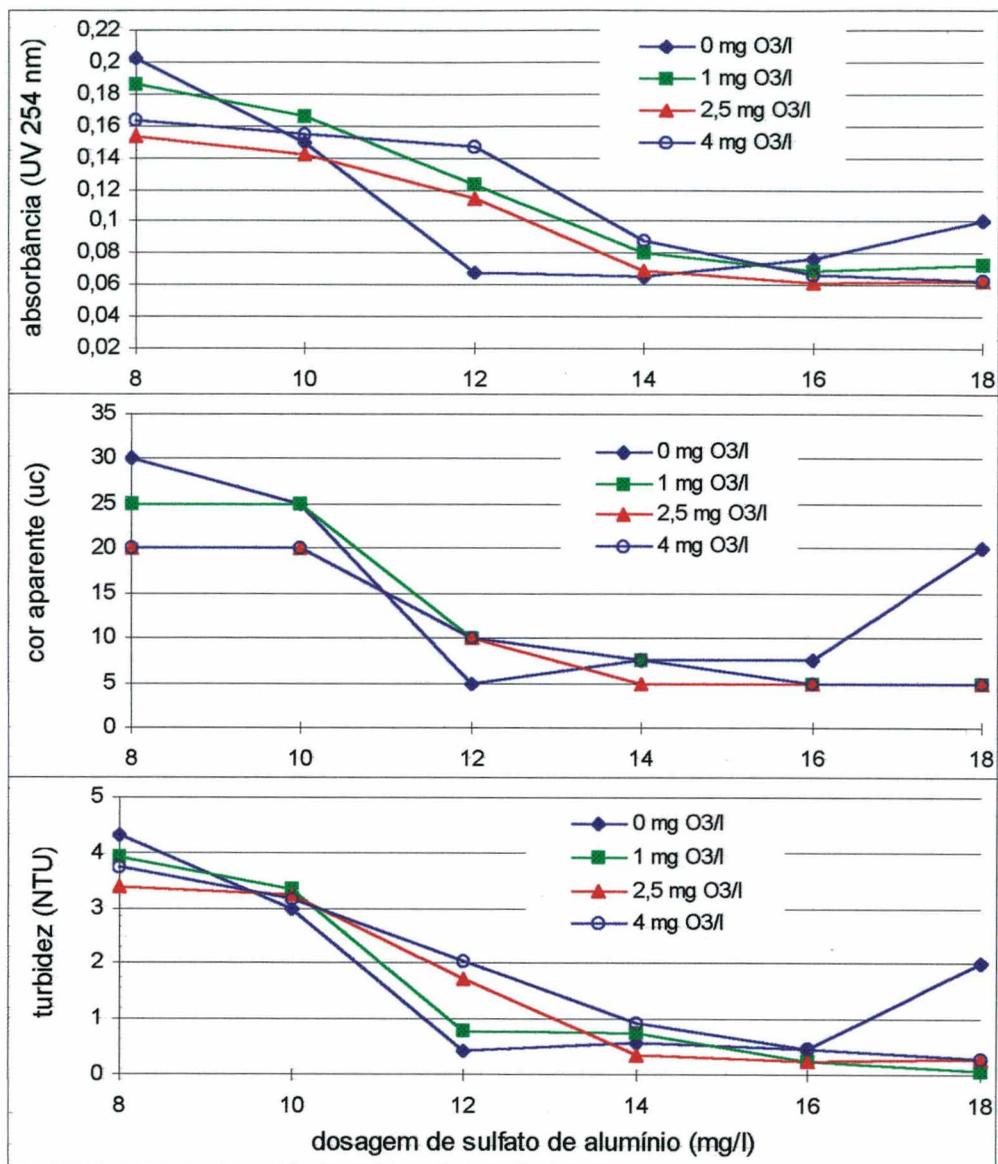


Figura JT8 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST - ÁGUA 8)

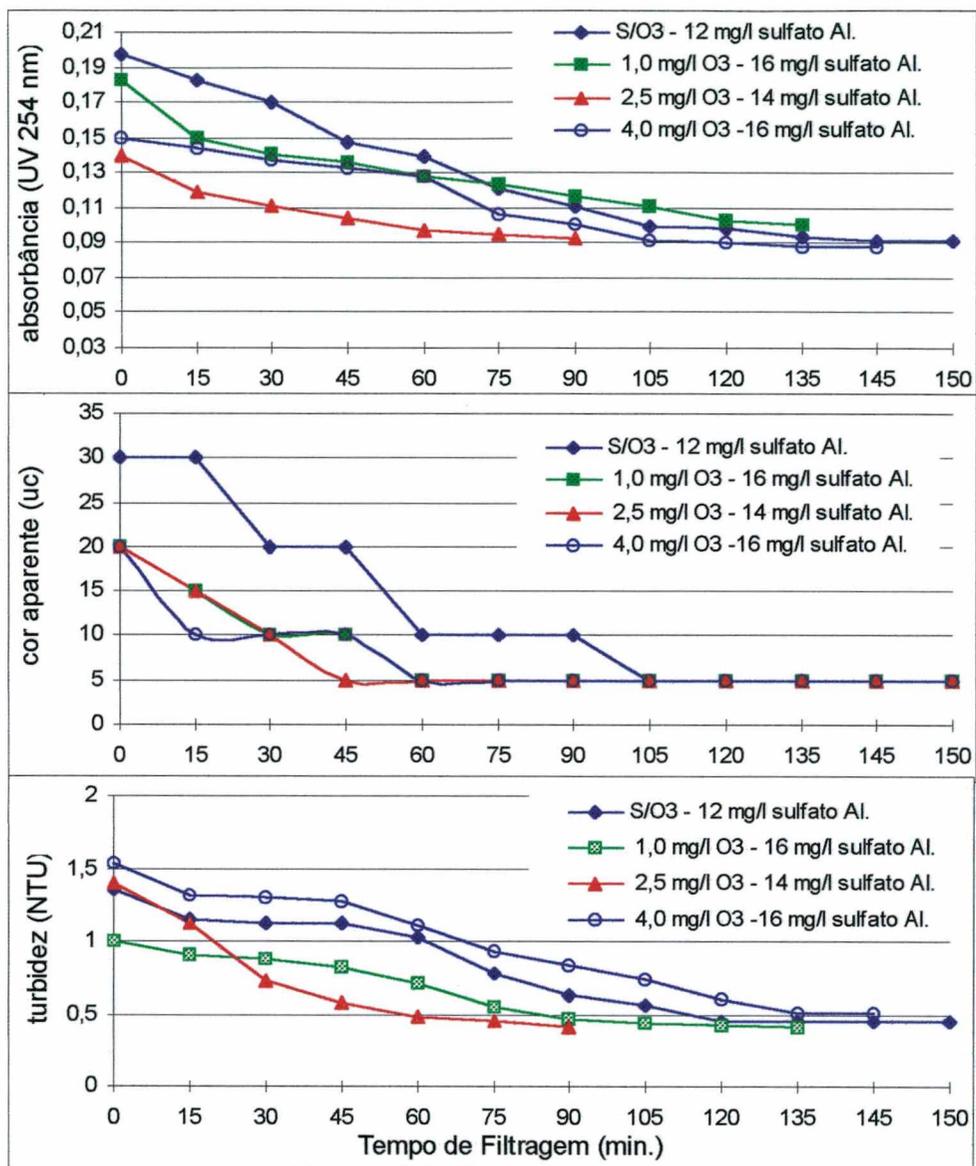


Figura FD8 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE - ÁGUA 8

rodada = 09		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 17/10/98						
Parâmetro		Dosagem de sulfato de alumínio(mg/l)						
		5	6,5	7,5	8,5	10	12	
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l	0,097	0,064	0,042	0,047	0,04	0,066	
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l	0,103	0,077	0,057	0,054	0,049	0,05	
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l	0,082	0,072	0,053	0,047	0,046	0,038	
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l	0,07	0,055	0,04	0,051	0,043	0,053	
dosagem sulfato(mg/l)		5	6,5	7,5	8,5	10	12	
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l	2,18	0,94	0,314	0,443	0,321	0,983	
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l	2,83	1,7	0,682	0,618	0,336	0,41	
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l	2,65	1,83	0,646	0,302	0,348	0,229	
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l	2,64	1,91	0,512	0,345	0,23	0,425	
dosagem sulfato(mg/l)		5	6,5	7,5	8,5	10	12	
cor aparente final (uc)	0 mg O3/l	25	20	15	15	10	20	
cor aparente final (uc)	1 mg O3/l	20	15	10	10	5	5	
cor aparente final (uc)	2,5 mg O3/l	20	20	15	10	5	5	
cor aparente final (uc)	4 mg O3/l	20	15	10	10	10	5	
dosagem sulfato(mg/l)		5	6,5	7,5	8,5	10	12	
pH da água Filtrada	0 mg O3/l	6,13	5,81	5,71	5,57	5,46	5,05	
pH da água Filtrada	1 mg O3/l	6,27	5,92	5,89	5,85	5,57	5,48	
pH da água Filtrada	2,5 mg O3/l	6,22	6	5,8	5,75	5,63	5,54	
pH da água Filtrada	4 mg O3/l	5,97	5,71	5,57	5,42	5,38	5,12	
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							valor	
Parâmetro	Dose de Ozônio (mg/l)				valor			
ozônio (mg/l)	0	1	2,5	4	médio			
Cor aparente (u.c)	45	40	35	25	36,25			
Absorbância (UV 254nm)	0,115	0,106	0,089	0,078	0,097			
Turbidéz (NTU)	7,2	6,14	6,12	6,35	6,453			
pH	6,99	7,09	6,89	6,9	6,968			
Alcal.Total (mg/ CaCO3)	12	12	13	12	12,25			
Temperatura (C)	20	22	22	20	21			
COT (mg/l)	11,2	NE	NE	NE				
Ozônio / COT (mg/mg)	0	0,09	0,22	0,36				
Dureza Total(mg/l CaCO3)	ND							

Tabela J9 - Características físico-químicas das águas Bruta, e das Pré-ozonizadas antes e após a filtragem em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

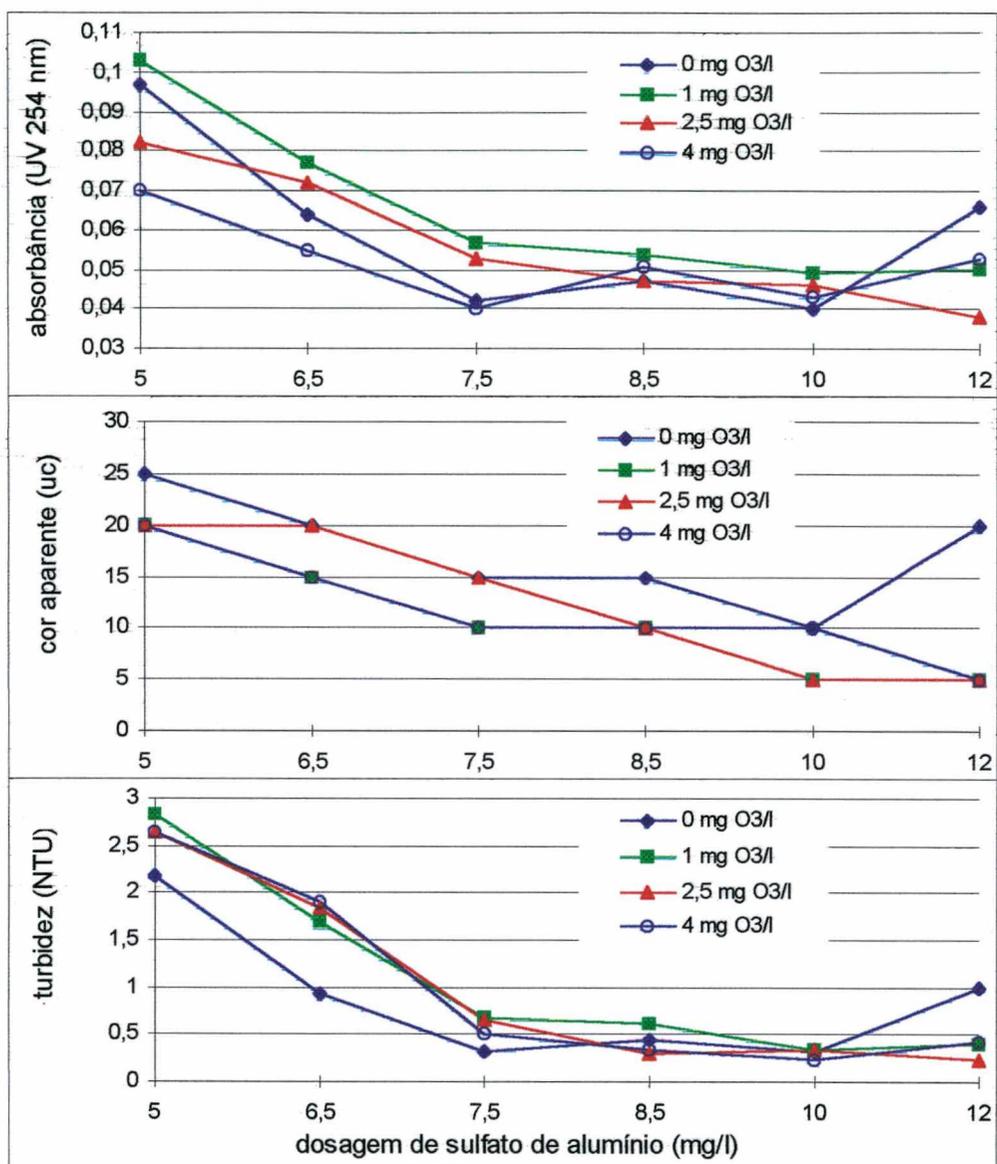


Figura JT9 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST - ÁGUA 9)

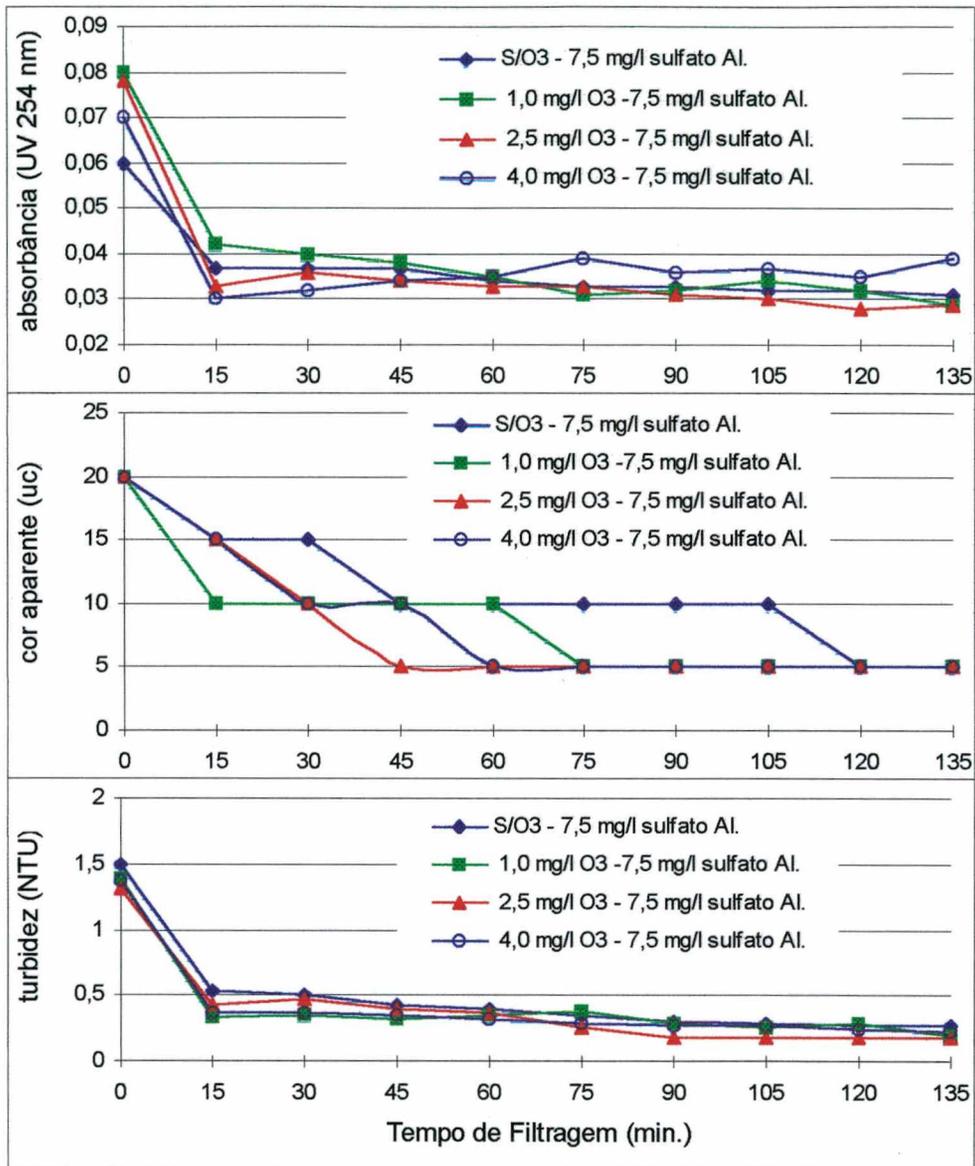


Figura FD9 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE - ÁGUA 9

rodada = 10		RESULTADOS DE JAR TEST DO DIA 20/10/98					
Parâmetro		Dosagem de sulfato de alumínio (mg/l)					
		10	12	13,5	15	16	17
absorbância (254 nm)	0 mg O3/l	0,092	0,059	0,056	0,077	0,081	0,098
absorbância (254 nm)	1 mg O3/l	0,118	0,06	0,054	0,055	0,059	0,066
absorbância (254 nm)	2,5 mg O3/l	0,068	0,079	0,074	0,095	0,068	0,082
absorbância (254 nm)	4 mg O3/l	0,111	0,07	0,06	0,062	0,057	0,061
dosagem sulfato(mg/l)		10	12	13,5	15	16	17
turbidez final (NTU)	0 mg O3/l	1,2	0,411	0,425	0,663	1,11	1,57
turbidez final (NTU)	1 mg O3/l	2,32	0,67	0,682	0,618	0,336	0,41
turbidez final (NTU)	2,5 mg O3/l	0,705	0,536	0,972	1,69	0,741	1,04
turbidez final (NTU)	4 mg O3/l	2,6	1,27	0,598	0,439	0,762	1,16
dosagem sulfato(mg/l)		10	12	13,5	15	16	17
cor aparente final (uc)	0 mg O3/l	25	10	10	10	10	15
cor aparente final (uc)	1 mg O3/l	15	10	10	5	10	10
cor aparente final (uc)	2,5 mg O3/l	15	5	10	15	15	15
cor aparente final (uc)	4 mg O3/l	15	10	10	5	10	10
dosagem sulfato(mg/l)		10	12	13,5	15	16	17
pH da água Filtrada	0 mg O3/l	5,39	5,26	5,2	4,76	4,7	4,65
pH da água Filtrada	1 mg O3/l	5,49	5,49	5,3	5,66	5,27	4,87
pH da água Filtrada	2,5 mg O3/l	4,68	4,99	5,12	5,21	4,83	4,94
pH da água Filtrada	4 mg O3/l	5,43	5,2	5,13	4,8	5,07	4,96
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
	Parâmetro	Dose de Ozônio (mg/l)				valor	
	ozônio (mg/l)	0	1	2,5	4	médio	
	Cor aparente (u.c)	45	40	35	25	36,25	
	Absorbância (UV 254nm)	0,175	0,146	0,139	0,121	0,12	
	Turbidêz (NTU)	5,57	5,42	5,59	4,62	5,3	
	pH	6,95	6,7	6,77	6,8	6,805	
	Alcal.Total (mg/ CaCO3)	11	11	11	10	10,75	
	Temperatura (C)	22	23	23	22	22,5	
	COT (mg/l)	4,6	NE	NE	NE		
	Ozônio / COT (mg/mg)	0	0,22	0,54	0,87		
	Dureza Total(mg/l CaCO3)	ND					

Tabela J10 - Características físico-químicas das águas Bruta, e das Pré-ozonizadas antes e após a filtragem em papel filtro Whatman 40 (Jar Test)

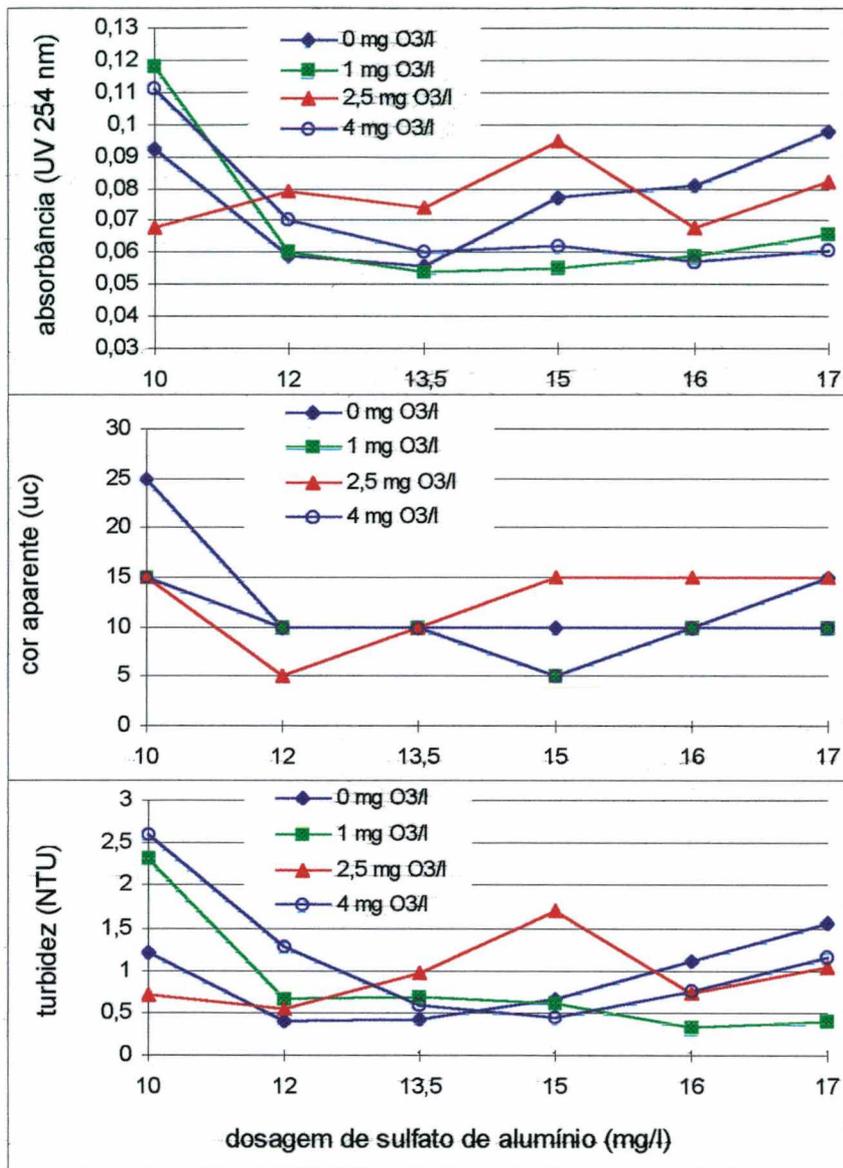


Figura JT10 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAGEM (JAR TEST - ÁGUA 10)

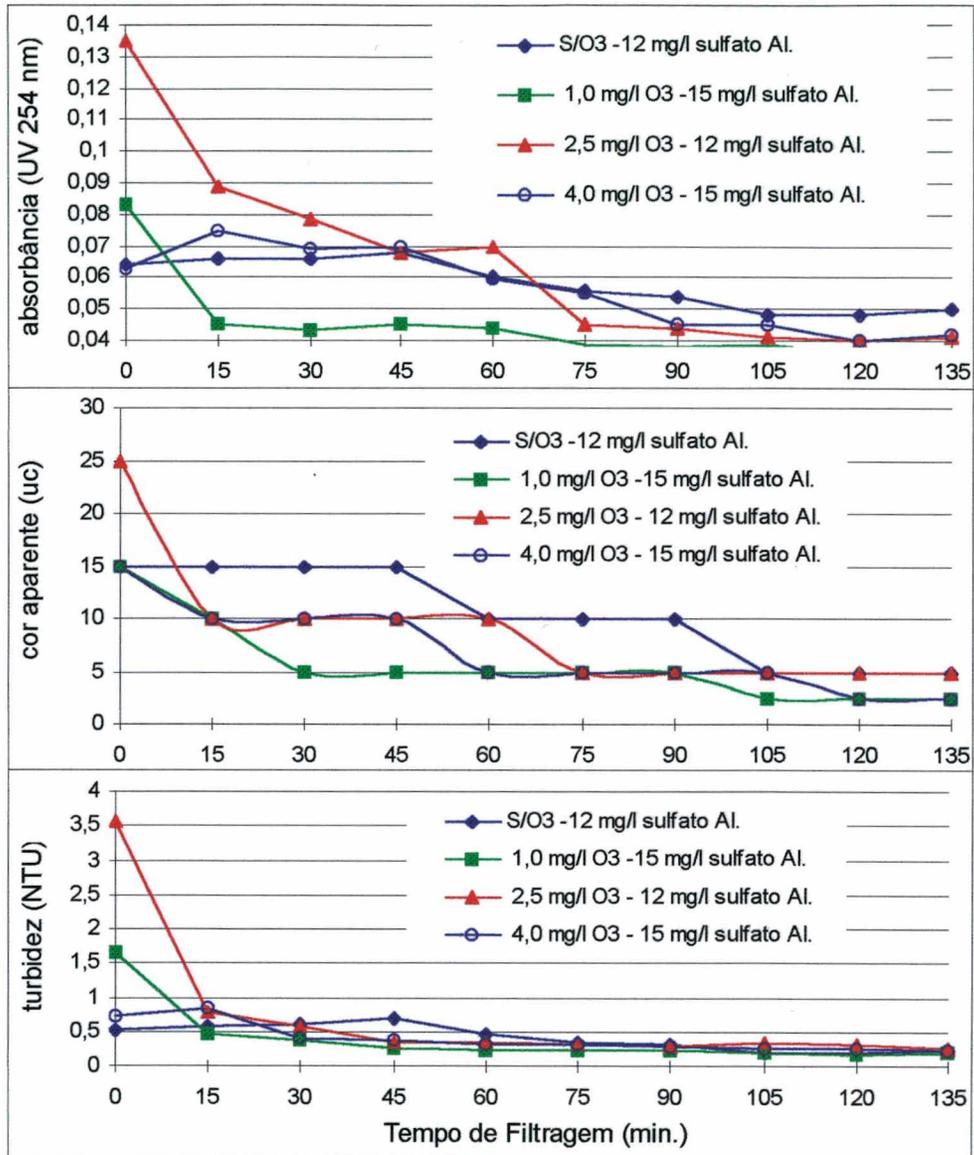


Figura FD10 - CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA APÓS FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE - ÁGUA 10

ANEXO 02 - Tabelas de resultados de análises cromatográficas

Teste 001

coleta : 12/02/98

filtragem das amostras = 17/02/98

injeção = 17/02/98

eluente = 50% metanol 50% água

agrotóxico = carbofuran

peróxido de hidrogênio / ozônio = 0,25 mg/mg

DADOS DE REMOÇÃO DO AGROTÓXICO

CÓDIGO DA AMOSTRA	tipo de água	[O3] mg/l	[O3] / [COT]	média L1-L2		Leitura		Desvio Padrão
				[agrotóxico] (ug/l)	remoção (%)	L-1 ug/l	L-2 ug/l	
BC1-1	bruta	0	0	67,033	0	67,474	66,592	0,624
FC1-1	filtrada	0	0	65,332	2,53	63,549	67,115	2,522
OZ3FC1-1	ozonizada/filtrada	4	0,12	4,135	93,83	3,88	4,39	0,361
OZ2FC1-1	ozonizada/filtrada	2,5	0,31	11,423	82,95	11,629	11,218	0,291
OZ1FC1-1	ozonizada/filtrada	1	0,5	27,753	58,89	26,982	28,529	1,094
OZ3C1-1	ozonizada	4	0,12	3,377	94,96	3,383	3,372	0,008
OZ2C1-1	ozonizada	2,5	0,31	9,402	85,97	9,745	9,059	0,485
OZ1C1-1	ozonizada	1	0,5	25,611	61,79	25,944	25,279	0,470

Tabela T01 - Resultados de análises cromatográficas do teste 001

Teste 002

coleta : 19/02/98

filtragem das amostras = 25/02/98

injeção = 03/03/98

eluente = 50% metanol 50% água

agrotóxico = carbofuran

peróxido de hidrogênio / ozônio = 0,25 mg/mg

DADOS DE REMOÇÃO DO AGROTÓXICO

CÓDIGO DA AMOSTRA	tipo de água	[O3] mg/l	O3/COT	média L1-L2		Leitura		Desvio Padrão
				[agrotóxico] (ug/l)	remoção (%)	L-1 ug/l	L-2 ug/l	
BC1-2	bruta	0	0	79,832	0	80,428	79,236	0,843
FC1-2	filtrada	0	0	77,836	2,5	77,906	77,767	0,098
OZ3FC1-2	ozonizada/filtrada	4	0,58	10,207	87,21	10,627	9,788	0,593
OZ2FC1-2	ozonizada/filtrada	2,5	0,36	19,705	75,31	19,194	20,217	0,723
OZ1FC1-2	ozonizada/filtrada	1	0,14	41,721	47,74	41,559	41,883	0,229
OZ3C1-2	ozonizada	4	0,58	7,957	90,03	7,985	7,929	0,040
OZ2C1-2	ozonizada	2,5	0,36	11,068	86,13	11,213	10,924	0,204
OZ1C1-2	ozonizada	1	0,14	35,778	55,18	35,781	35,775	0,004

Tabela T02 - Resultados de análises cromatográficas do teste 002

Teste 004

coleta : 27/05/98

filtragem das amostras = 02/06/98

injeção = 03/06/98

eluente = 50% metanol 50% água

agrotóxico = carbofuran

peróxido de hidrogênio / ozônio = 0,25 mg/mg

DADOS DE REMOÇÃO DO AGROTÓXICO

CÓDIGO DA AMOSTRA	tipo de água	[O3] mg/l	O3/COT	média L1-L2		Leitura		Desvio Padrão
				[agrotóxico] (ug/l)	remoção (%)	L-1 ug/l	L-2 ug/l	
BC1-4-3	bruta	0	0	69,227	0	68,303	70,15	1,306
FC1-4	filtrada	0	0	66,796	3,51	63,784	69,807	4,259
OZ3FC1-4	ozonizada/filtrada	4	2,32	3,085	95,54	2,508	3,662	0,816
OZ2FC1-4	ozonizada/filtrada	2,5	1,45	3,704	95,65	3,631	3,776	0,103
OZ1FC1-4	ozonizada/filtrada	1	0,58	7,842	88,67	7,28	8,404	0,795
OZ3C1-4	ozonizada	4	2,32	1,3	98,1	1,3	1,3	0,000
OZ3C1S-4	ozonizada s/ H.P	4	2,32	1,3	98,1	1,3	1,3	0,000
OZ2C1-1	ozonizada	2,5	1,45	1,3	98,1	1,3	1,3	0,000
OZ2C1S-4	ozonizada s/ H.P	2,5	1,45	1,3	98,1	1,3	1,300	0
OZ1C1-4	ozonizada	1	0,58	6,611	90,45	6,266	6,956	0,488
OZ1C1S-4	ozonizada s/ H.P	1	0,58	8,271	88,05	8,178	8,364	0,132

Tabela T04 - Resultados de análises cromatográficas do teste 004

Teste 009

coleta :17 a 18/10/98
 filtragem das amostras = 21/10/98
 injeção = 24/10/98
 eluente = 50% metanol 50% água
 agrotóxico = carbofuran
 detector fluorescente
 coluna C18 25cm 5 micra

DADOS DE REMOÇÃO DO AGROTÓTÓXICO

CÓDIGO DA AMOSTRA	tipo de água	[O3] mg/l	O3/COT	média L1-L2		Leitura		Desvio Padrão
				[agrotóxico] (ug/l)	remoção (%)	L-1 ug/l	L-2 ug/l	
BC1-5	bruta	0	0	74,178	0	74,894	73,461	1,01
BC13-5	bruta	0	0	74,965	0	75,789	74,14	1,17
BC12-5	bruta	0	0	73,137	0	72,42	73,853	1,01
BC11-5	bruta	0	0	74,458	0	73,533	75,383	1,31
CL3C1-5	pré-clorada	0	0	73,224	1,28	74,753	71,694	2,16
CL2C1-5	pré-clorada	0	0	72,884	1,74	73,584	72,183	0,99
CL1C1-5	pré-clorada	0	0	73,752	0,89	73,516	73,987	0,33
FC1-5	filtrada	0	0	73,426	1,01	72,777	74,074	0,92
CL3FC1-5	pós-clorada	0	0	73,798	0,51	73,642	73,954	0,22
CL2FC1-5	pós-clorada	0	0	73,585	0,8	73,94	73,229	0,5
CL1FC1-5	pós-clorada	0	0	74,054	0,17	74,632	73,475	0,82
OZ3C1AS-5	pré-ozoniz da	4	1,21	1,436	98,08	1,535	1,336	0,14
OZ3C1S-5	pré-ozoniz da	4	1,21	3,319	95,57	3,319	3,319	0
OZ3FC1S-5	pré-ozoniz da	4	1,21	1,778	97,63	1,336	2,22	0,63
OZ2C1AS-5	pré-ozoniz da	2,5	0,75	5,527	92,44	5,527	5,527	0
OZ2C1S-5	pré-ozoniz da	2,5	0,75	5,974	91,83	4,952	6,995	1,44
OZ2FC1S-5	pré-ozoniz da	2,5	0,75	3,046	95,83	3,105	2,987	0,08
OZ1C1AS-5	pré-ozoniz da	1	0,3	16,071	78,41	16,273	15,869	0,29
OZ1C1S-5	pré-ozoniz da	1	0,3	21,625	70,95	19,948	23,301	2,37
OZ1FC1S-5	pré-ozoniz da	1	0,3	18,618	75	16,028	21,208	3,66

Tabela T09 - Resultados de análises cromatográficas do teste 009

Teste 010

coleta :20 a 21/10/98
 filtragem das amostras = 21/10/98
 injeção = 25/10/98
 eluente = 50% metanol 50% água
 agrotóxico = carbofuran
 detector fluorescente
 coluna C18 25cm 5 micra

DADOS DE REMOÇÃO DO AGROTÓXICO

CÓDIGO DA AMOSTRA	tipo de água	[O3] mg/l	O3/COT	média L1-L2		Leitura		Desvio Padrão
				[agrotóxico] (ug/l)	remoção (%)	L-1 ug/l	L-2 ug/l	
BC1-6	bruta	0	0	78,754	0	78,754	78,754	0
BC13-6	bruta	0	0	0	0	0	0	0
BC12-6	bruta	0	0	0	0	0	0	0
BC11-6	bruta	0	0	0	0	0	0	0
CL3C1-6	pré-clorada	0	0	77,165	2	77,374	76,956	0,3
CL2C1-6	pré-clorada	0	0	76,207	3,23	77,452	74,961	1,76
CL1C1-6	pré-clorada	0	0	78,461	0,37	78,461	78,461	0
FC1-6	filtrada	0	0	77,567	1,51	77,567	77,567	0
CL3FC1-6	pós-clorada	0	0	74,603	5,27	74,417	74,788	0,26
CL2FC1-6	pós-clorada	0	0	75,882	3,64	75,583	76,18	0,42
CL1FC1-6	pós-clorada	0	0	75,974	3,53	75,974	75,974	0
OZ3C1AS-6	pré-ozoniz da	4	0,81	2,425	96,92	1,606	3,244	1,16
OZ3C1S-6	pré-ozoniz da	4	0,81	2,535	96,78	2,966	2,104	0,61
OZ3FC1S-6	pré-ozoniz da	4	0,81	2,244	97,15	2,73	1,757	0,69
OZ2C1AS-6	pré-ozoniz da	2,5	0,51	16,873	78,57	16,714	17,031	0,22
OZ2C1S-6	pré-ozoniz da	2,5	0,51	16,767	78,71	15,679	17,854	1,54
OZ2FC1S-6	pré-ozoniz da	2,5	0,51	16,36	79,22	16,535	16,185	0,25
OZ1C1AS-6	pré-ozoniz da	1	0,2	21,713	72,43	21,713	21,713	0
OZ1C1S-6	pré-ozoniz da	1	0,2	21,977	72,09	21,916	22,037	0,09
OZ1FC1S-6	pré-ozoniz da	1	0,2	20,472	74	20,847	20,097	0,53

Tabela T10 - Resultados de análises cromatográficas do teste 010