



I-205 - IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE TRIALOMETANOS FORMADOS APÓS TRATAMENTO CONVENCIONAL PRECEDIDO DE PRÉ-OXIDAÇÃO COM ÁGUA DE MANANCIAL SUPERFICIAL, UTILIZANDO PERMANGANATO DE POTÁSSIO NA ETAPA DE PRÉ-OXIDAÇÃO.

Sabrina Firme Rosalém⁽¹⁾

Químico pela Universidade Federal do Espírito Santo. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Edumar Ramos Cabral Coelho

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP).

Márcia Cristina Martins Campos Cardoso

Química Industrial pela Universidade Vale do Rio Doce. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Fernando Toscano Furlan

Licenciado em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Endereço⁽¹⁾: Av. Fernando Ferrari, Nº 514, Campus Universitário Alaor Queiroz de Araújo, Goiabeiras, Vitória, Espírito Santo - Brasil - CEP: 29075-910 - Brasil – Tel: +55 (27) 30826306 - e-mail: binarosa@yahoo.com.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivos identificar e quantificar trialometanos em água de abastecimento e implementar a técnica de identificação de trialometanos no Estado do Espírito Santo. Utilizou-se água coletada do manancial superficial Santa Maria da Vitória com a intenção de simular as etapas de tratamento de água, inclusive a etapa de pré-oxidação com permanganato de potássio. A determinação de trialometanos totais (TTHMs) e o potencial de formação de trialometanos (PFTHMs), após o tratamento de água, foram realizadas utilizando a técnica de cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons acoplado a um sistema de headspace-trap. As concentrações de TTHMs e do PFTHMs nas amostras coletadas após o tratamento convencional e nas amostras sem pré-oxidação, foram abaixo do limite definido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. As amostras de água que não sofreram pré-oxidação apresentaram concentrações de TTHMs e PFTHMs maiores que as amostras em que foram realizadas a etapa de pré-oxidação. Nas amostras coletadas imediatamente após a etapa de pré-oxidação com permanganato de potássio foram detectadas as menores concentrações de TTHMs e PFTHMs, o que demonstra que as concentrações de trialometanos totais e o potencial de formação de trialometanos aumentaram após a etapa de desinfecção realizada com cloro ativo.

PALAVRAS-CHAVE: Cromatografia Gasosa, Permanganato de Potássio, Pré-Oxidação, Tratamento Convencional, Trialometanos.

INTRODUÇÃO

A disponibilidade de água de qualidade é uma condição indispensável para a própria vida e mais que qualquer outro fator, a qualidade da água condiciona a qualidade de vida, sendo assim todas as pessoas, em quaisquer estágios de desenvolvimento e condições sócio-econômicas, têm o direito de ter acesso a um suprimento adequado e seguro de água potável OPAS/OMS (2007). Para o consumo humano, todos os componentes da água, desde sólidos suspensos e dissolvidos até os microrganismos que vivem no meio aquático, devem estar no valor máximo permitido pela legislação brasileira de padrão de potabilidade, Portaria 518/2004.

Por isso, o tratamento da água se faz necessário, pois tem como objetivo a adequação da água de abastecimento às exigências do padrão de potabilidade. O objetivo é fornecer uma água à população que esteja livre de microrganismos patogênicos, sólidos suspensos e dissolvidos, matéria orgânica ou outra substância que possa ser prejudicial à saúde, especialmente humana.

A oxidação química é utilizada para a remoção de matéria orgânica em estações de tratamento de água (ETA's) e nos tratamentos de águas residuárias industriais. Muitas ETA's utilizam o cloro gasoso ou seus derivados (hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio) como oxidante nessa etapa devido seu baixo custo, alto poder oxidante e eficiência na remoção de cor e odor. Essa prática têm sofrido questionamento quando o cloro é utilizado em águas com presença de substâncias húmicas e algas, devido à possibilidade de formação de subprodutos (compostos halogenados) formados durante a cloração, Paschoalato (2005). Dos compostos halogenados formados devido a reação das substâncias húmicas (encontrada em água dos mananciais superficiais) com o cloro, encontram-se os trihalometanos.

De todos os trihalometanos possíveis de serem formados, quatro aparecem com concentração mais elevada, são eles: clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHClBr_2) e bromofórmio (CHBr_3). Alguns estudos associaram a mortalidade por câncer com halometanos em água potável e determinaram a correlação com vários tipos de câncer, incluindo o de bexiga e de cérebro. O controle da concentração de trihalometanos totais em águas para abastecimento passou a ser exigido pela legislação brasileira, a partir de 2004, que determinou o limite máximo de trihalometanos totais para águas de abastecimento público em $100 \mu\text{g/L}$. Por isso, outros tipos de oxidantes passaram a ser estudados com o objetivo de substituir o cloro na etapa de pré-oxidação.

O permanganato de potássio pode ser utilizado na etapa de pré-oxidação para o controle de gosto e odor, remoção de cor (matérias húmicas), controle do crescimento biológico nas estações de tratamento de água, e na remoção de ferro e manganês, EPA (1999). Uma segunda utilidade do permanganato de potássio é o controle de formação de trihalometanos (TAMs) e outros subprodutos que podem ser formados na etapa de oxidação e na etapa de desinfecção do tratamento de água, BRYANT (1992). Apesar do permanganato de potássio ser uma alternativa de oxidante em substituição ao cloro, ele ainda têm sido pouco utilizado.

Esse trabalho teve como finalidades, identificar e quantificar trihalometanos em água de abastecimento público e implementar a técnica de identificação de trihalometanos no Espírito Santo utilizando a técnica Headspace-trap/GC com detector de captura de elétrons; determinar a dosagem e o tempo de contato na etapa de pré-oxidação utilizando o oxidante, permanganato de potássio, na água do manancial superficial; verificar a quantidade de trihalometanos totais e o potencial de formação de trihalometanos na linha de tratamento realizando a pré-oxidação com o permanganato de potássio e a cloração para desinfecção.

O desenvolvimento desse trabalho contou com o apoio financeiro da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) e da Fundação de Apoio à Ciência e Tecnologia (FAPES) e com o apoio técnico da empresa AGROLAB.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho foi utilizada água coletada em um manancial superficial denominado Santa Maria da Vitória, localizado no município da Serra e tratada pela Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN). No momento da coleta foram realizadas análises físico-químicas nas amostras de água bruta.

O trabalho foi dividido em 05 (cinco) etapas:

1. Coleta da água, na qual foi estocada em reservatório fechado, com ausência de luz, temperatura máxima de 25°C . Caracterização da água bruta: pH, turbidez, alcalinidade, cor aparente e cor real, absorvância 254 nm , condutividade elétrica;
2. Elaboração do diagrama de coagulação das águas de estudo;
3. Estudo da demanda do oxidante, utilizando o permanganato de potássio (KMnO_4) para a determinação da dosagem do oxidante em relação ao tempo de contato para a pré-oxidação;
4. Realização das etapas do tratamento convencional em equipamento de "Jar Test": com e sem pré-oxidação, coagulação, floculação, decantação, e desinfecção para a água do manancial superficial estudado;
5. Determinação de trihalometanos totais e do potencial de formação dos trihalometanos ao final do tratamento.

Os ensaios de tratabilidade foram realizados em bancada, em teste de jarros, considerando a sequência: pré-oxidação, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção.

Para o estudo de formação de trihalometanos, um grupo de amostras foi preparado com a etapa de pré-oxidação (permanganato de potássio), e outro grupo de amostras foi preparado sem pré-oxidação. Todas as amostras



passaram por tratamento convencional finalizando na etapa de desinfecção com cloro obtendo uma concentração final de 6,0 mg Cl₂/L. Foi separada uma amostra da água bruta para análise de trihalometanos no momento da coleta.

Caracterização da água bruta

As análises de turbidez, cor aparente, cor verdadeira, pH, alcalinidade total, condutividade elétrica, temperatura, foram feitas para caracterizar a água em estudo. A Tabela 1 contém as características físico-químicas da água bruta coletada do rio Santa Maria da Vitória.

Tabela 1: Características da água estudada do rio Santa Maria da Vitória.

Parâmetros Físico-Químicos	
pH	7,4
Turbidez (UT)	5,8
Cor real (uH)	35,1
Cor aparente (uH)	49,7
Absorbância 254 (nm)	0,032
Alcalinidade total (mg CaCO₃/L)	10,8
Condutividade elétrica (µS/cm)	5,3
Temperatura (°C)	25,0

Para a determinação da dosagem de coagulante e alcalinizante para a água de estudo nos ensaios de jarreste, foi realizada a elaboração do diagrama de cor. O equipamento jarreste utilizado é equipado com 06 reatores estáticos descontínuo, aos quais foram adicionados concentrações de coagulante variando-se de 2 em 2 mg/L e fixada a concentração de alcalinizante. A construção do diagrama foi feita com as etapas de tratamento de água, coagulação, floculação e decantação. Os parâmetros adotados para os ensaios estão descritos na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros e reagentes utilizados para a construção do diagrama de coagulação.

Parâmetros e Reagentes	Condições
Dosagem do coagulante	Sulfato de alumínio 2%
Alcalinizante	Hidróxido de sódio 0,1 mol L ⁻¹
Mistura rápida	G = 700 s ⁻¹ T = 20s
Floculação	G = 15 s ⁻¹ T = 25 min
Decantação	V = 1,0 cm min ⁻¹

O diagrama foi construído com três variáveis: os valores de pH no eixo das abscissas, os valores da concentração do coagulante (mg/L) no eixo das ordenadas e os valores de cor aparente (uH) foram distribuídos nos pontos da área do gráfico.

Ensaio de demanda de oxidantes

A metodologia usada para os ensaios de demanda de oxidante foi de acordo com as recomendações de Di Bernardo (2002). A água foi agitada e colocada em porções simultâneas nos jarros para se obter a homogeneidade da água em cada um dos jarros. Os agitadores mecânicos foram programados para uma velocidade de rotação constante 90 rpm (100 s⁻¹). O oxidante foi colocado simultaneamente nos jarros. As amostras foram coletadas em tempos de contato diferentes: 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos, as quais foram



filtradas em membrana de vidro SS GF-1 de diâmetro igual a 47 mm, em seguida, realizaram-se análises de residual do oxidante e de cor real no espectrofotômetro, conforme especificado no APHA (2000).

A determinação da concentração do permanganato de potássio em uma solução estoque foi feita através de uma padronização. A curva de calibração externa foi realizada utilizando um espectrofotômetro em comprimento de onda de 525 nm. Para a preparação da curva analítica de calibração foram realizadas leituras de absorbância para sete diferentes concentrações de KMnO_4 que variaram de 0,5 a 3,5 mg L^{-1} em meio ácido ($\text{pH} < 2,0$).

A determinação da dosagem do oxidante e o tempo de contato foram definidos quando a amostra apresentou cor real numa faixa de 5,8 uH, combinando baixa dosagem do oxidante e no menor tempo de contato necessário para atingir a cor desejada.

Ensaio de identificação e quantificação de trialometanos

As análises de determinação de trialometanos foram realizadas em um cromatógrafo a gás da Perkin Elmer modelo Clarus 500 acoplado a um sistema Headspace-trap e o detector utilizado foi DCE (Detector de Captura de Elétrons). Devido à configuração do equipamento não foi necessário realizar derivatização da amostra ou qualquer outro tipo de extração.

Os parâmetros de análise no cromatógrafo a gás foram: temperatura do injetor igual a 120 °C, volume da amostra injetada igual a 20 μL , o fluxo do gás de arraste (nitrogênio) igual a 7,0 mL/min, a temperatura no forno foi de 50 °C nos primeiros cinco minutos, depois aumentou para 120 °C a uma taxa de 10 °C/min. A coluna capilar utilizada foi Elite-5, na qual a composição da matriz é crossband 5% difenil - 95% dimetil polisiloxane e as dimensões da coluna são (30m x 0,32mm ID x 1,0 μm Df). Foi realizada a curva de calibração para cada analito contido na mistura de trialometanos (Sigma-Aldrich).

Trialometanos Totais

As análises de Trialometanos Totais foram feitas de acordo com o método 5710B do Standard Methods (2002), no qual determina que as amostras coletadas devem ser analisadas nas primeiras 24 horas. O pH foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$ e as amostras foram mantidas a uma temperatura de 25°C, e, no tempo estabelecido, as amostras foram analisadas no cromatógrafo a gás conectado ao sistema headspace-trap.

Potencial de Formação de Trialometanos

Para as análises de Formação de Trialometanos foram separadas as amostras em duplicatas e estocadas em um frasco de vidro âmbar. Os frascos foram totalmente preenchidos com amostra, fechados com batoque, lacrados com parafilm, e estocados em ambiente escuro e com temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ para evitar perdas de trialometanos. Após esse período, as amostras foram acondicionadas a uma temperatura de $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Depois de 7 dias de reação, foi adicionado aproximadamente 1,0 g de ácido ascórbico como agente descolorante. 10 mL da amostra foi adicionada vagarosamente ao vial e levada ao sistema headspace-trap/CG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de demanda de oxidantes

O diagrama de coagulação foi realizado para auxiliar na escolha da dosagem de coagulante e alcalinizante na simulação do tratamento de água para abastecimento público do rio Santa Maria da Vitória. O diagrama obtido no estudo de cor do rio Santa Maria da Vitória pode ser observado na figura 1.

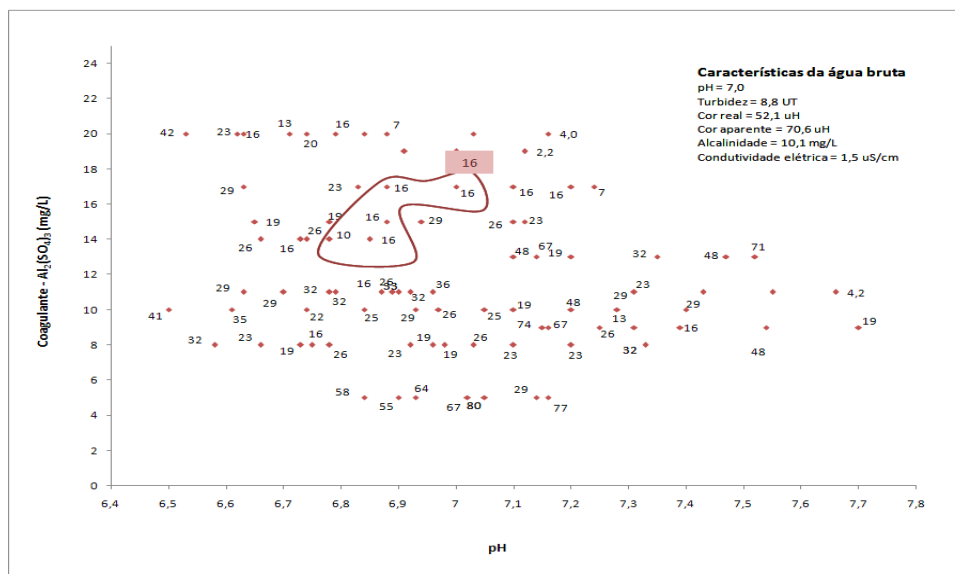


Figura 1: Diagrama de cor aparente do rio Santa Maria da Vitória.

O ponto escolhido para a realização das análises de simulação de um tratamento de água completo foi utilizando 10 mg/L de Sulfato de Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) em um pH = 6,7. Esse ponto fornece uma cor aparente igual a 22 uH. Com essa condição, há a necessidade da realização da etapa de pré-oxidação no tratamento de água.

Demanda de oxidantes

No estudo da pré-oxidação da água utilizando o permanganato de potássio, foram adicionadas concentrações iniciais de 0,25 a 2,5 mg/L de KMnO_4 em pH < 2 nos jarros contendo água bruta do rio Santa Maria da Vitória. Nos gráficos de residual do oxidante e cor, representados pelas figuras 2 e 3, mostram os testes realizados para determinação da dosagem de permanganato de potássio necessária para a oxidação da matéria orgânica do rio Santa Maria da Vitória.

Na figura 3 de variação da cor real em relação ao tempo de contato, observou-se que as dosagens de 0,25 e 0,5 mg/L apresentaram valores de cor real abaixo de 6,0 uH no tempo de contato igual a 10 minutos, enquanto para dosagens acima de 1,0 mg/L, o tempo de contato necessário para que a cor ficasse abaixo do limite definido pela Portaria 518/2004 foi maior. Esse comportamento ocorreu devido a presença da cor rósea persistente, característica do permanganato de potássio, o que interferiu na leitura de cor no espectrofotômetro. A dosagem escolhida de permanganato de potássio foi de 0,25 mg/L para a pré-oxidação em um tempo de contato igual a 10 min. A escolha foi baseada na pequena quantidade de reagente necessária para fornecer um bom resultado. Essa dosagem fornece um residual igual a 0,15 mg/L de permanganato de potássio e a cor da água no final do processo de oxidação nessa dosagem é 5,8 uH.

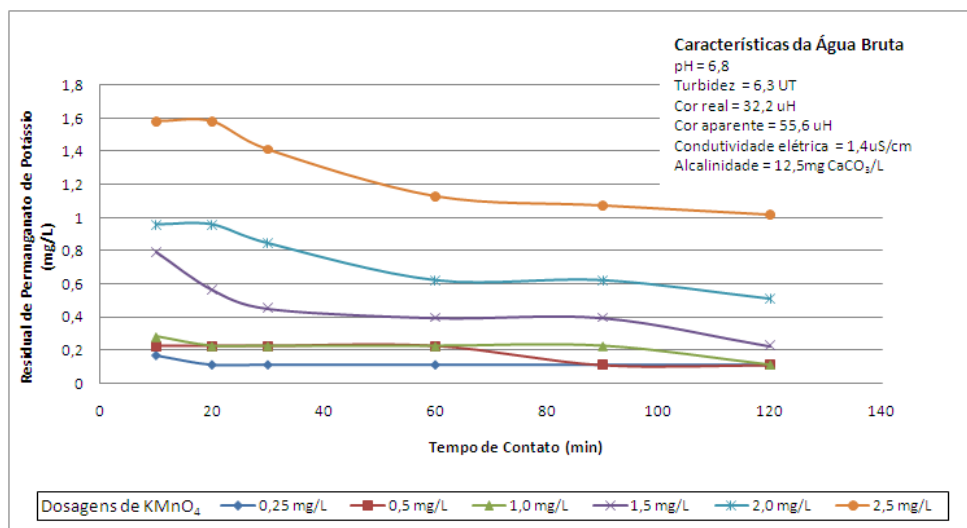


Figura 2: variação de residual de permanganato de potássio para diferentes dosagens em relação ao tempo de contato.

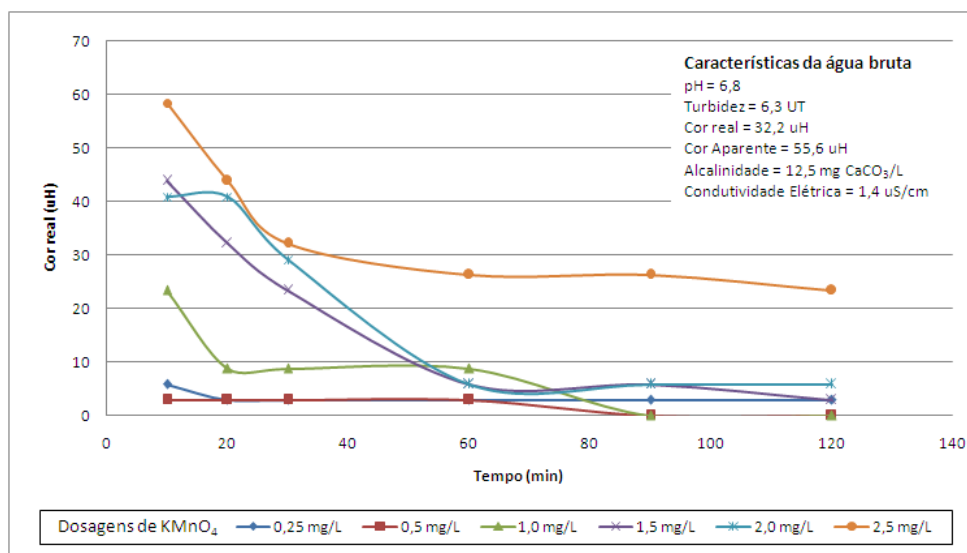


Figura 1: Variação de cor real para diferentes dosagens de permanganato de potássio em relação ao tempo de contato.

Identificação e quantificação de trialometanos

A determinação dos picos dos trialometanos foi realizada adicionando-se diferentes concentrações da mistura de padrões, e os picos em que as áreas sofreram modificações foram marcados como os picos de interesse. Foi realizada a análise de determinação de trialometanos no cromatógrafo a gás em amostras da água bruta do rio Santa Maria da Vitória. O valor encontrado na água bruta (0,5 ppb) foi subtraído de todos os resultados de trialometanos totais (TTAMs) e do potencial de formação de trialometanos (PFTAMs) determinados.

Análises de Trialometanos Totais

Na tabela 3 estão representados os valores de trialometanos totais detectados.



Tabela 3: Resultados obtidos de trialometanos totais (TTAMs) das amostras da água do rio Santa Maria da Vitória. Onde: ND = Não Detectado; PO = Pré-Oxidação; SPO = Sem Pré-Oxidação.

Amostras	Clorofórmio (ppb)	Diclorobromometano (ppb)	Dibromoclorometano (ppb)	Bromofórmio (ppb)	TTAMs (ppb)
SPO	9	29	9	2	48,5
PO-KMnO4	8	12	5	2	26,5
Após PO-KMnO4	6	ND	4	2	11,5

De acordo com os resultados, a maior formação de TTAMs na primeiras 16 horas após o tratamento, ocorreu quando o tratamento foi realizado sem a etapa de pré-oxidação, obtendo-se um valor igual a 48,5 µg/L. A menor concentração de trialometanos totais detectada foi para as amostras coletadas logo após a etapa de pré-oxidação. A amostra coletada após o tratamento convencional com a etapa de pré-oxidação e desinfecção obteve um valor de TTAMs igual a 26,5 µg/L.

Análises de Potencial de Formação de Trialometanos

Na tabela 4 estão representados os valores de potencial de formação de trialometanos detectados.

Tabela 4: Resultados obtidos do potencial de formação de trialometanos (PFTAMs) das amostras da água do rio Santa Maria da Vitória. Onde: ND = Não Detectado; PO = Pré-Oxidação; SPO = Sem Pré-Oxidação.

Amostras	Clorofórmio (ppb)	Diclorobromometano (ppb)	Dibromoclorometano (ppb)	Bromofórmio (ppb)	PFTAMs (ppb)
SPO	4	30	11	3	47,5
PO-KMnO4	7	12	ND	2	20,5
Após PO-KMnO4	3	2	ND	2	6,5

A maior formação de PFTAMs também ocorreu quando a água foi tratada sem a etapa de pré-oxidação, obtendo-se um valor igual a 47,5 µg/L. Quando a amostra foi coletada após a etapa de pré-oxidação, a concentração de PFTAMs formada foi igual a 20,5 µg/L. A amostra coletada após o tratamento convencional com a etapa de pré-oxidação e desinfecção obteve um valor de TTAMs igual a 6,5 µg/L.

Todas as concentrações de TTAMs e PFTAMs formadas nas amostras de água tratadas com permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação foram abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira que limita em 100 ppb. Nas amostras de formação de trialometanos totais a maior concentração de TAMs foi na rota de tratamento em que não foi realizada a etapa de pré-oxidação. A menor concentração de TAMs ocorreu nas amostras coletadas logo após a etapa de pré-oxidação utilizando o permanganato de potássio, esse comportamento caracteriza a necessidade do contato do cloro (halogênio) para reagir com as substâncias húmicas na formação de trialometanos.

Os resultados demonstraram que a água tratada sem a etapa de pré-oxidação apresenta valores aproximados de concentração de trialometanos nas primeiras 16 horas de reação e após 7 dias de reação.

CONCLUSÕES

O equipamento escolhido para a realização de análises de trialometanos, mostrou-se satisfatório devido às concentrações encontradas de trialometanos nas amostras. Uma vantagem encontrada na utilização da configuração Headspace-trap/CG em relação aos métodos utilizados é o fato da eliminação da etapa de extração das amostras.



Na água do rio Santa Maria da Vitória, na etapa da pré-oxidação, o permanganato de potássio reduziu a cor real das amostras a um valor igual a 5,8 uH no tempo de contato igual a 10 min, no qual a dosagem inicial foi igual a 0,25 mg/L.

Todas as concentrações de TTAMs e PFTAMs formadas nas amostras de água tratadas com permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação foram abaixo do limite máximo estabelecido pela Portaria 518/2004 que limita em 100 ppb.

A formação de trialometanos totais no processo em que não foi realizada a etapa de pré-oxidação foi aproximadamente 2 vezes maior do que no processo em que foi realizada a etapa de pré-oxidação. O mesmo comportamento é verificado nas amostras de potencial de formação de trialometanos.

A formação de trialometanos totais nas amostras em que a rota de tratamento foi realizada a etapa de pré-oxidação foi aproximadamente 2 vezes maior do que nas amostras coletadas após a etapa de pré-oxidação. A concentração do potencial de formação de trialometanos nas amostras em que a rota de tratamento foi realizada a etapa de pré-oxidação foi aproximadamente 3 vezes maior do que nas amostras coletadas após a etapa de pré-oxidação.

O permanganato de potássio mostrou-se eficiente na remoção de matéria orgânica, visto que houve uma redução de concentração de trialometanos formados quando este oxidante foi utilizado. Porém, percebeu-se a dificuldade em controlar o pH durante o processo de tratamento, além de ser um procedimento de alto custo, devido a variedade de reagentes utilizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. 20th. ed. [S.l.]: New York: American Public Health Association, 2000.
2. DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE, P. Ensaios de tratabilidade de Água dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água. [S.l.]: RiMa, 2002.
3. EPA. Alternative disinfectants and oxidants - potassium permanganate. In: EPA Guidance Manual - Chapter 5. [S.l.: s.n.], 1999.
4. LIBÂNIO, M. (2005). Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água. 4th. ed. [S.l.]: Átomo.
5. MEYER, S. T. (1994). O uso de cloro na desinfecção de Águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, pp. 99–110.
6. OPAS/OMS. (2007). Organização Pan-Americana de saúde/Organização Mundial de Saúde. Disponível em: <<http://www.opas.org.br/>>.
7. PASCHOALATO, C. F. P. R. (2005). Efeito da Pré-Oxidação, Coagulação, Filtração e Pós-Cloração na Formação de Subprodutos Orgânicos Halogenados em Águas Contendo Substâncias Húmicas. Universidade de São Paulo.
8. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2000). 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.