

I-299 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS NATURAIS COM BAIXA TURBIDEZ POR MEIO DA CLARIFICAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Paula de Freitas Moreira⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)..

Viviane das Graças Rodrigues⁽²⁾

Bacharel em Química Industrial pela Universidade Federal de Ouro Preto.

Diego Roberto de Souza Lima⁽³⁾

Bacharel em Química Industrial e Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto

Marcelo Libânio⁽⁴⁾

Professor titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos da UFMG

Sérgio Francisco de Aquino⁽⁵⁾

Químico, Doutor em Engenharia Química pela Universidade de Londres – Inglaterra. Prof. Adjunto do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

Endereço⁽¹⁾: Rua Gabriel Santos, 88 - Rosário – Ouro Preto – Minas Gerais - CEP: 35400-000 - Brasil - Tel: (31) 3552-0081 - e-mail: pfreitasmoreira@gmail.com.

RESUMO

Sendo o arsênio um elemento tóxico que pode estar naturalmente presente no ambiente, a sua presença nos meios hídricos é praticamente inevitável. Dessa maneira, a busca de soluções para a sua remoção afim de tornar a água de consumo humano com concentrações aceitáveis desse elemento deve ser considerada prioritária.

Existem alguns processos de remoção, com boas eficiências, embora nem todos sejam de concepção e exploração simples e/ou economicamente viáveis. O trabalho teve por objetivo analisar a remoção de arsênio através de coagulação-floculação, utilizando ensaios de Jar-Test, recorrendo a uma condição otimizada de clarificação utilizando dois diferentes coagulantes (sulfato de alumínio e cloreto de poli alumínio) em águas de baixa turbidez com diferentes concentrações de As⁺⁵.

Os ensaios realizados confirmaram a necessidade de aprofundar mais os estudos em águas que possuam concentrações elevadas de arsênio e mostraram que a etapa de clarificação é bastante eficiente quando o teor de arsênio a ser removido é em torno de 20 µg.L⁻¹, sendo possível identificar que a dose do coagulante e a concentração inicial de arsênio são fatores relevantes nesse estudo de remoção.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção de As⁺⁵, clarificação, baixa turbidez, sulfato de alumínio, cloreto de poli alumínio.

INTRODUÇÃO

Os metais são contaminantes comuns em águas. Todas as formas de vida, desde as bactérias aos seres humanos, são afetadas pela presença de metais. Em baixas concentrações, muitos metais são essenciais para o desenvolvimento dos organismos vivos, porém alguns podem ser prejudiciais a saúde do homem.

O arsênio está presente na natureza em uma variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, resultantes de sua participação em complexos biológicos, processos químicos e algumas aplicações industriais. Em águas naturais, o arsênio está presente principalmente na forma de compostos inorgânicos, apresentando as valências 3+ (arsenito) e 5+ (arseniato). Ouro Preto, cidade Patrimônio Cultural da Humanidade, está situada na região do Quadrilátero Ferrífero, área mais rica de Minas Gerais. Foi importante polo aurífero na época do ciclo do ouro e atualmente faz parte da principal região produtora de minério de ferro no Brasil.

O abastecimento de água da cidade, é feito por distintas Estações de Tratamento de Água (ETA), com a captação de águas das bacias hidrográficas. Entretanto, em alguns locais, há a utilização de água subterrânea, proveniente de nascentes ou mesmo de minas abandonadas para o abastecimento humano. Nesse caso a possibilidade de contaminação por arsênio é grande devido à formação rochosa que constitui os aquíferos. Nas

rochas da região, o As é originalmente presente em depósitos minerais enriquecidos com ouro recobertos com arsenopirita (Fe, As, S). O processo de lixiviação introduz As no sistema hidrológico, colocando em risco o sistema de abastecimento de água.

O arsênio é um elemento altamente tóxico, presente principalmente em águas de abastecimento, e sua contaminação pode causar dermatites, câncer de pele, efeitos neurológicos, doenças do coração e cânceres internos. A contaminação aquática pelo metal arsênio têm recebido especial atenção, principalmente a partir dos relatos de altos níveis de contaminação e conseqüente intoxicação humana pelo As em Bangladesh e West Bengal, na Índia. Tal incidente levou a uma série de debates, ocorridos nos Estados Unidos, com relação ao limite máximo de contaminação de sistemas de água potável por arsênio. Em Bangladesh e West Bengal, cerca de 130 milhões de pessoas foram sujeitas à ingestão de água contaminada por arsênio em concentrações superiores a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Pesquisas indicam correlação entre concentrações de arsênio na água ingerida por crianças em Bangladesh e baixos índices de desenvolvimento mental. Diante dos riscos evidentes de acumulação e dos efeitos toxicológicos crônicos do As em água potável, a Organização Mundial da Saúde modificou em 1993 o valor máximo permissível de 50 para 10 $\mu\text{g/L}$ de As em água destinada ao consumo humano. No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde nº. 2914, de 12/12/2011, que normaliza a qualidade de água para consumo humano, também tem o valor de 10 $\mu\text{g/L}$ de As como o máximo permitido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para cumprir o objetivo proposto, foram realizados testes de tratabilidade de águas naturais com valores de turbidez de aproximadamente 10 ut, proveniente da nascente “Bica do Padre Faria”, situada na cidade de Ouro Preto. Naturalmente, essas águas possuem concentração de arsênio na ordem de 20 microgramas por litro (~ 20 $\mu\text{g/L}$), entretanto, para os ensaios, a mesma foi fortificada com arseniato de sódio –de 3 a 10 vezes o valor limite estabelecido pela Portaria 2914- a fim de se obter uma maior concentração de arsênio.

Os ensaios foram realizados no equipamento Jarrest, da marca Nova Ética, apto à simultânea dispersão dos coagulantes e coleta da água decantada em pontos situados 7 centímetros abaixo da superfície da água, além de conferir gradientes de velocidade de 10 a 2000 s⁻¹, simulando assim a coagulação e a decantação. O equipamento utilizado possui seis jarros iguais com base de 115 x 115 mm e volume útil de 2,0 L, nos quais a água sofre agitação por paletas giratórias com rotação controlada. A remoção da turbidez constituiu-se no balizador dos ensaios, desejando-se que dessa forma seja obtido concomitantemente a menor concentração remanescente de arsênio no efluente do experimento.

Antes de se avaliar a eficiência de remoção do As ao final desse tratamento convencional, foi otimizado a melhor condição de coagulação (concentração de coagulante e pH de coagulação), utilizando-se os gradientes de velocidade e tempos de contato pré-determinados para as etapas de coagulação, floculação e sedimentação para a determinação do melhor cenário de tratamento da água. Foram utilizados sulfato de alumínio e o cloreto de poli alumínio como coagulantes primários e hidróxido de cálcio para o ajuste dos valores de pH. Ao final de cada ensaio coletavam-se as amostras para a determinação dos valores de pH e turbidez remanescentes.

Nesses ensaios preliminares realizados em Jarrest para avaliar a remoção de turbidez do tratamento por clarificação, os parâmetros operacionais foram definidos de acordo com as recomendações da norma NBR 12216 (ABNT, 1992). Esta norma fixa as condições exigíveis na elaboração de projeto de estação de tratamento de água destinada à produção de água potável para abastecimento público. Tais parâmetros são apresentados na Tabela 1. Ressalta-se que, alguns parâmetros - tempo de floculação e velocidade de sedimentação - foram variados, conforme as necessidades dos experimentos, visando a otimização da remoção de turbidez.

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados no Jarrest para os ensaios iniciais utilizando o SA e o PAC.

Coagulação		Floculação		Sedimentação
Tempo de mistura rápida(s)	Gradiente de mistura rápida (s-1)	Tempo de floculação (min)	Gradiente de floculação (s-1)	Velocidade de sedimentação (cm/min)
15	600 ± 20	20	35 ± 5	2,0

Definidas as dosagens e os pH ótimos de coagulação, para a análise do melhor tempo de floculação para cada coagulante foram realizados ensaios onde ocorreu a variação dos tempos de floculação de 5 a 30 minutos, mantendo-se todos os outros parâmetros fixos. Esses valores foram escolhidos, também, de acordo com a norma NBR 12216, a qual recomenda tempo de floculação inferior a 40 minutos, para floculadores hidráulicos. Em seguida foram realizados testes modificando o tempo de sedimentação para a determinação da velocidade de sedimentação para a melhor remoção de turbidez. A norma NBR 12216 preconiza que as velocidades de sedimentação devem ser inferidas pelas taxas de aplicação superficial. Desta forma, esta NBR menciona valores de taxa de aplicação superficial de 35m³/m².dia para estações em operação contínua e com capacidade entre 1.000 e 10.000m³/dia, o que condiz em velocidades de sedimentação entre 1,73 a 2,43cm/min.. Definidos os parâmetros ótimos experimentais, seguiu-se a rotina proposta na literatura.

Sendo assim, objetivando avaliar a remoção de arsênio na melhor condição de clarificação para cada tipo de coagulante, foram adicionadas massas conhecidas de arseniato de sódio na água bruta afim de obter concentrações de As+5 em torno de 100µg.L-1(água de estudo Tipo IA) e 30 µg.L-1(água de estudo Tipo IB). Posteriormente, essas águas foram submetidas, separadamente, aos ensaios de clarificação nas condições otimizadas.

RESULTADOS

As características físico-químicas dos dois tipos de água bruta utilizadas nos ensaios de tratamento de clarificação, realizados no Jarrest, podem ser observadas na tabela 1.

Tabela 2: Parâmetros analisados nas amostras de água Tipo IA e IB, utilizadas nos ensaios de remoção de As+5 por clarificação.

Parâmetro	Água Tipo IA	Água Tipo IB
Turbidez (uT)	13,4 ± 0,5	12,2±0,6
Condutividade (µS/cm)	156,2 ± 3,5	158,8 ± 2,6
Temperatura (oC)	21,2 ± 0,2	21,6 ± 0,3
pH	7,22±0,01	7,16±0,04
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	6,5±0,2	6,4±0,4
Eh (mV)	427±6	436± 4
Alcalinidade Total (mg/L CaCO ₃)	17,0±0,3	16,6±0,6
Cor verdadeira (uC)	< LQ	< LQ
Cor aparente (uC)	28,1±0,6	26,3±0,2

No período do trabalho experimental, foram realizados diversos testes com cada coagulante para a determinação das dosagens, pH, tempo de floculação e tempo de sedimentação que definiriam o cenário de melhor remoção de turbidez. Os resultados encontrados nos ensaios realizados com cada coagulante estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Melhores condições experimentais

Coagulante	Dosagem (mg/L)	pH coagulação	Tempo de floculação (min)	Tempo de sedimentação (min)	Turbidez remanescente (uT)
SA	15	7,4± 0,3	15	3,5	2,48 ± 0,45
PAC	4	7,1 ± 0,2	10		1,17 ± 0,39

Após os ensaios de clarificação realizados no Jar Teste foram coletadas amostras da água para a análise de pH, turbidez remanescente e concentração remanescente de As+5. Na Tabela 4, são apresentados os valores médios desses parâmetros que foram analisados, bem como a porcentagem de remoção dos elementos de estudo.

Tabela 2: Resultados dos ensaios de clarificação em águas de estudo Tipo IA e IB.

Características das amostras		Coagulante	Resultados de remoção de turbidez		Resultados de remoção de Arsênio V	
			Turbidez remanes. (uT)	%Remoç.	Arsênio remanes. (µg/L)	%Remoç.
Tipo IA	Baixa Turbidez e Alta concentração de metais Turbidez inicial= 13,4 uT pH coagul. = 7,22 (SA) 7,44(PAC) [As inicial]= 157 µg/L	SA	3,1±0,3	77	72,6±2,8	54
		PAC	2,1±0,1	85	82,5±3,0	48
Tipo IB	Baixa Turbidez e Baixa concentração de metais Turbidez inicial= 12,2 uT pH coagul. = 7,18(SA) 7,42(PAC) [As inicial]= 32 µg/L	SA	3,1±0,1	78	7,8±1,0	76
		PAC	2,5±0,1	82	9,6±1,4	70

De acordo com a tabela acima e com a Figura 2, observa-se que nos ensaios com água de estudo de baixa turbidez e elevada concentração de arsênio, Tipo IA, onde as dosagens dos coagulantes foram relativamente baixas (4 mg/L de PAC, correspondente a 0,24 mg/L de Al+3 e 15 mg/L de SA, correspondente a 0,6 mg/L de Al+3) a porcentagem de remoção de As+5 foi pouco satisfatória, acarretando na concentração de arsênio maior que a permitida, na água clarificada. Entretanto, conforme pode-se observar na Figura 1, apesar do percentual de remoção também ter sido baixo nos ensaios com água Tipo IB, onde a concentração inicial de arsênio era menor, os resultados conduziram a valores inferiores ao limite preconizado pela Portaria 2914.

Figura 1: Concentração de As+5 residual nas amostras de água submetidas aos ensaios de clarificação.

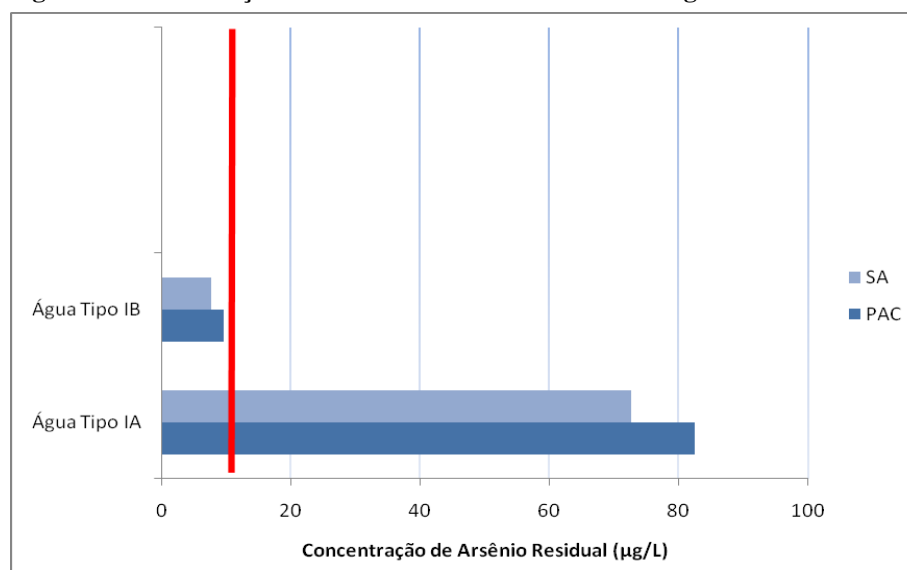
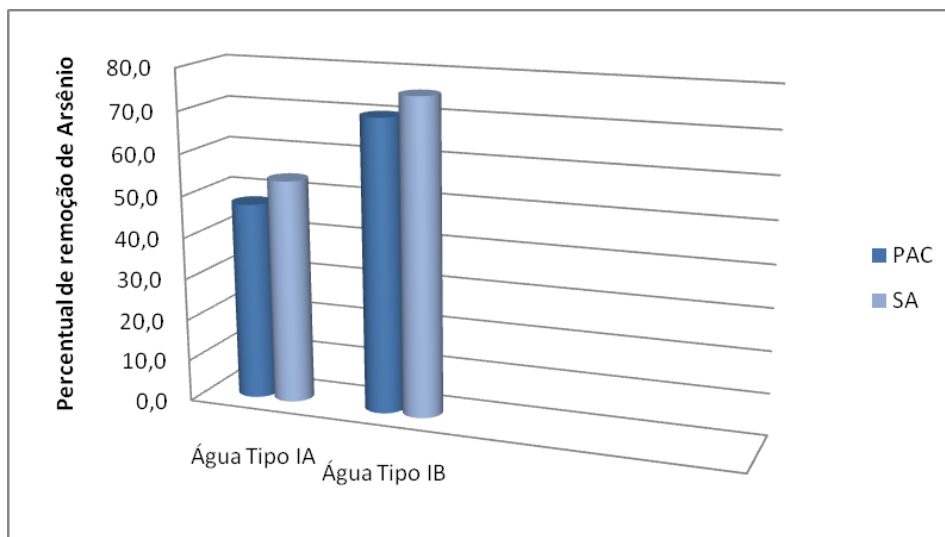


Figura 2: Percentual de remoção de Arsênio nas águas submetidas aos ensaios de clarificação.



Comparando-se os resultados encontrados, pode-se perceber que ocorre melhor remoção de arsênio onde a dosagem de alumínio foi maior. Os processos que corroboram esse resultado é o fato de ocorrer maior probabilidade de formação de compostos insolúveis $Al(AsO_4)$, que por sua vez podem ser removidos por sedimentação e, o mais relevante o fato de ocorrer maior formação de flocos insolúveis de hidróxido de alumínio que, por sua vez, é capaz de desenvolver cargas superficiais capazes de remover o As^{+5} dissolvido por adsorção. Essa conduta é elucidado por alguns autores como Fetter (1999) e Smedley & Kinniburgh (2002) que estabelecem que as reações de adsorção/dessorção de arsênio são as principais responsáveis pela diminuição ou elevação das concentrações deste composto em águas.

Entretanto a definição exata dos mecanismos que controlam estas reações em função da complexidade das relações entre os diversos fatores intervenientes, como por exemplo as propriedades da superfície sólida dos flocos do hidróxido de alumínio formado, o pH, além de aspectos relativos às concentrações de arsênio e de outros íons disponíveis para adsorção dificultam a compreensão exata dos mecanismos responsáveis pelo controle destas reações (Stollenwerk, 2003).

Segundo Hingston et al. (1971), a reorganização das cargas elétricas na superfície das películas (coatings) do hidróxido formado na coagulação que recobrem estes flocos é o principal mecanismo de processo de remoção por adsorção do arsênio, sob a forma de $As(V)$, que se agrega a grupos funcionais presentes nas superfícies dos hidróxidos, formando complexos.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, observa-se que os melhores resultados alcançados para remoção de turbidez estão direcionados às condições experimentais como a dose do coagulante empregado, o pH de coagulação, tempo de floculação e de sedimentação. Com relação à remoção de arsênio, verificou-se que os melhores resultados alcançados, para ambos os coagulantes testados, foram eficientes para a remoção do metal, atingindo em média remoção de 65,0% para SA e 59,0% para PAC.

Pode-se concluir que ainda assim, existe a necessidade de aprofundar mais os estudos em águas de baixa turbidez com concentrações elevadas de arsênio, e ainda que a etapa de clarificação é bastante eficiente quando o teor de arsênio a ser removido é baixo. Dessa forma é possível identificar que a dose do coagulante e a concentração inicial de arsênio são fatores relevantes nesse estudo de remoção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. **Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review**. Journal of Hazardous Materials, B 97, p. 219-243, 2003.
2. BISINOT, M. C.; JARDIM, W. F. **O Emprego de Técnicas Analíticas na Especificação de Metais Pesados e A Sua Importância para O Estudo do Ambiente**. Caderno temático, v. 2. UNICAMP. Campinas, 2004.
3. DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2000 apud DI BERNARDO, LUIZ ; SABOGAL, LYDA PATRÍCIA. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. São Carlos: LDIBE LTDA, 2008. v.1, 878p.
4. DUFFUS, J. H. **“Heavy metals” – a meaningless term?** Pure and Applied Chemistry, v. 74, p. 793-807, 2002.
5. FETTER CW. **Contaminant hydrogeology**. USA: Prentice-Hall Inc.; 1999.
6. HARVEY, C. F. et al. **Groundwater dynamics and arsenic contamination in Bangladesh**. Chemical Geology, v. 228. p. 112-136. 2006.
7. HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces: Discussions. **Faraday Society**, v. 52, p. 334-342, 1971.
8. LIBANIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas: Átomo, 3ªEd., 2010. v.1, 494p.
9. SMEDLEY, P.L. & KINNIBURGH, D.G. A review of the natural source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 517-560, 2002.
10. STOLLENWERK, K.G. Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater: A Review of Adsorption. In: WELCH, A.H. & STOLLENWERK, K.G. (Eds.), **Arsenic in Groundwater: Geochemistry and Occurrence**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p. 68-100, 2003.