

ESTUDO DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA ÁGUA DO RIO CÁVADO

Filomena PEIXOTO⁽¹⁾; Chia-Yau CHENG⁽²⁾

RESUMO

A remoção da matéria orgânica natural dissolvida (MOND) tem sido encarada como a melhor estratégia para minimizar a formação de sub-produtos da desinfecção (SPDs), em estações de tratamento de água. Está demonstrado que a melhor tecnologia disponível para reduzir os indesejados sub-produtos inclui coagulação reforçada ou adsorção em carvão activado granular. Nesta perspectiva, realizou-se um estudo na estação piloto de tratamento de água da *Águas do Cávado, S.A.*, em Areias de Vilar, Barcelos, por forma a avaliar a remoção de MOND, devida à descarga final de uma estação de tratamento de esgotos, pela coagulação e floculação, usando sulfato de alumínio, como coagulante, e hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, para o ajuste do pH.

Verifica-se conclusivamente que as águas brutas com maior concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) ou maior valor de UV_{254} requerem maiores doses de coagulante, por forma a atingir a máxima remoção. A MOND residual não pode ser removida pelo processo de coagulação a dosagens razoáveis, tanto económica como tecnicamente.

De acordo com os resultados experimentais, fica claramente demonstrado que existe uma dose óptima de coagulante para a remoção máxima da MOND, em termos de absorção no UV_{254} , assim como para a remoção de COD. Esta dose de coagulante pode ser considerada como o limite superior a partir do qual nenhuma remoção adicional de MOND é conseguida. Para uma água do rio Cávado contaminada por descargas de estações de tratamento de esgotos, não se espera que a dose máxima seja superior a 40 mg/l.

Palavras-chave: “jar-test”, coagulação reforçada, matéria orgânica natural dissolvida, rio Cávado.

¹ Engenheira Biológica (UM), Águas do Cávado, S. A., Portugal

² Consultor Técnico, Águas do Cávado, S.A., Professor Auxiliar Convidado, FEUP, Portugal

1 - INTRODUÇÃO

A remoção da matéria orgânica natural dissolvida (MOND) tem sido encarada como a melhor estratégia para minimizar a formação de sub-produtos da desinfecção (SPDs), em estações de tratamento de água.

Embora os SPDs na água potável já tenham sido descobertos em 1974, só suscitaram mais atenção no início dos anos 90 e, em 1994, a United States Environmental Agency (USEPA) propôs a chamada D/DBP Rule na qual se estabeleceram duas fases (I e II) para a regulamentação, USEPA (1994). Na Fase I da D/DBP Rule, os níveis máximos de contaminação (NMC) por halometanos totais (THMs), total de cinco ácidos haloacéticos (HAA5), bromato e clorito propostos foram de 80 µg/l, 60 µg/l, 0,010 mg/l e 1,0 mg/l, respectivamente. Além dos NMCs, também foram especificados níveis máximos de desinfectante residual (NMDRs) para o cloro, cloraminas e dióxido de cloro a 4,0 mg/l, 4,0 mg/l (como Cl₂) e 0,8 mg/l, respectivamente.

Na Europa, de acordo com a Proposta de Directiva do Concelho COM(94) 612, as concentrações finais específicas máximas para o bromato, bromodiclorometano, clorofórmio, 1,2 - dicloroetano, tetracloroetano e tricloroetano foram estabelecidas a 10, 15, 40, 3, 40 e 70 µg/l. Em Portugal, não existem limites legais promulgados no que se refere a THMs e outros SPDs em águas potáveis, embora a concentração de clorofórmio nas descargas de efluentes em rios seja de 12 µg/l. Não existem limites específicos propostos para SPDs no Anexo VI da proposta de revisão do Decreto-Lei nº 74/90, recentemente publicada.

Como mencionado em SÁ FERNANDES e CHENG (1998), a água a ser captada no rio Cávado para a futura estação de tratamento de água em Areias de Vilar, contém, constantemente, baixas concentrações de matéria orgânica, sendo assim, é improvável que produza concentrações mensuráveis de SPDs na água tratada. No entanto, existe a preocupação de que qualquer descarga de águas residuais no rio a montante possa resultar em altas concentrações de matéria orgânica na captação da estação de tratamento e, conseqüentemente, em elevadas concentrações de SPDs na água desinfetada com cloro.

Está demonstrado que a melhor tecnologia disponível para reduzir a produção de THMs e HAA5 em processos de tratamento de água inclui coagulação reforçada ou adsorção em carvão activado granular. Nesta perspectiva, realizou-se um estudo na estação piloto de tratamento de água da *Águas do Cávado, S.A.*, por forma a avaliar a remoção de matéria orgânica dissolvida, devida à descarga final de uma estação de tratamento de esgotos, pela coagulação e floculação, usando sulfato de alumínio, como coagulante, e hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, para o ajuste do pH.

2 - ENSAIOS

2.1 - Equipamento e material

O trabalho experimental foi efectuado no laboratório da estação piloto usando um aparelho de “jar-test” com 6 recipientes (BIOBLOCK SCIENTIFIC, Modelo Flocculateur 11198) para o estudo da coagulação. A matéria orgânica dissolvida, expressa como absorção no UV a 254 nm, foi medida num espectrofotómetro de UV-Vis (JASCO Modelo V 530 e

PERKIN-ELMER 915), enquanto o carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado por um analisador com combustão e detecção de infravermelhos (SHIMADZU TOC - 5050).

A água do rio, bombada a um metro abaixo da superfície, e os esgotos tratados foram filtrados com filtros de fibra de vidro GF/C Whatman (1,2 µm), para remover as partículas sólidas. O Quadro 1 mostra as características das águas filtradas.

Quadro 1
Características da água do rio e do esgoto tratado*, filtrados

Parâmetros	Água do rio 1	Água do rio 2	Esgoto 1	Esgoto 2	Esgoto 3
pH (escala de Sorensen)	6,64	6,53	7,72	7,52	7,54
Turvação (NTU)	0,32	0,90	4,96	94	55
CQO (mg O ₂ /l)	-	-	20	56	-
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0,0424	0,0562	0,1498	0,3612	0,4934
Condutividade (µS/cm a 20 °C)	42	53	479	555	527
Azoto amoniacal (mg/l NH ₄)	0,12	0,17	21	65	56
Alcalinidade total (mg/l CaCO ₃)	5	5	149	167	187
Alumínio dissolvido (mg/l Al)	< 0,006	0,0148	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Nitratos (mg/l NO ₃ ⁻)	1,81	1,09	1,10	0,10	1,10
COD (mg/l C)	2,84	-	25	23	115

- * O esgoto 1 foi obtido na descarga final da ETAR de Parada, Maia
 O esgoto 2 foi obtido na saída do decantador primário da ETAR de Parada, Maia (fortemente diluído pela água da chuva)
 O esgoto 3 foi obtido na saída do decantador primário da ETAR de Braga

Usou-se sulfato de alumínio comercial, para preparar uma solução de coagulante a 5 g/l, e hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico 0,1 N, grau analítico, para ajuste de pH.

2.2 - Procedimento

A água do rio filtrada foi misturada com diferentes porções de esgoto filtrado, de modo a obterem-se as concentrações desejadas de matéria orgânica dissolvida. O “jar-test” foi efectuado imediatamente após a preparação da água a tratar. Introduziram-se várias doses de solução de sulfato de alumínio nos recipientes de 2 litros, por forma a obter as concentrações de coagulante desejadas entre 5 e 200 mg/l. Adicionou-se a quantidade de solução de H₂SO₄ ou NaOH adequada, para manter o pH a 6,2-7,2 após a coagulação.

A mistura rápida e a floculação foram efectuadas a 150 e 60 rpm, durante 2 e 8 minutos, respectivamente, enquanto a sedimentação foi dada por terminada ao fim de 15 minutos.

Retiraram-se 400 ml dos sobrenadantes, a meia altura dos recipientes de floculação, para a determinação da turvação, pH, UV₂₅₄, alcalinidade total, alumínio dissolvido residual, azoto amoniacal e COD (carbono orgânico dissolvido).

Todas as análises foram efectuadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, AWWA, APHA e WEF (1995), excepto os nitratos que foram analisados de acordo com o método de Zimmermann (MECHERY-NAGEL, 1994).

3 - RESULTADOS

No Quadro 2 são apresentados os resultados do “jar-test” à água do rio filtrada, enquanto que nos Quadros 3 e 4 se apresentam os resultados dos testes realizados à água do rio 1 misturada com o esgoto 1 nas proporções 10:1 e 6:1, respectivamente. No Quadro 5 apresentam-se os resultados do teste realizado à água do rio 1 misturada com o esgoto 2 na proporção 25:1. No teste à água do rio 2 misturada com o esgoto 3 na proporção 25:1, obtiveram-se os resultados apresentados no Quadro 6. Apresentam-se ainda, no Quadro 7, os resultados obtidos no ensaio à água do rio 2 com esgoto 1 na proporção 6:1.

Quadro 2

Resultados do “jar-test” (Teste 1) à água do rio 1 filtrada (controlo)

Dose Sulf. Alumínio (mg/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	pH final	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /l)	Turvação (NTU)	Al. Res. (mg/l)	NH ₄ (mg/l)
0	0,0424	6,64	5,0	0,32	< 0,006	0,12
5	0,0167	6,34	1,3	0,86	0,036	0,08
10	0,0127	6,43	2,9	0,72	< 0,006	0,07
20	0,0115	6,68	5,0	0,66	< 0,006	0,06
40	0,0103	6,71	5,8	1,33	0,028	0,10
60	0,0187	6,74	6,3	1,22	0,142	0,09
80	0,0154	6,83	8,4	0,67	< 0,006	0,14

Quadro 3

Resultados do “jar-test” (Teste 2) à água do rio 1 misturada com o esgoto tratado 1 na proporção 10:1

Dose Sulf. Alumínio (mg/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	pH final	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /l)	Turvação (NTU)	Al. Res. (mg/l)	NH ₄ (mg/l)
0	0,0485	7,26	18,5	1,31	0,008	1,9
5	0,0480	6,61	10,5	1,05	0,024	1,3
10	0,0223	6,73	9,2	0,00	0,015	1,0
20	0,0155	6,41	7,1	0,52	0,014	1,3
40	0,0148	6,34	7,4	1,77	0,024	1,3
60	0,0148	6,68	5,8	2,22	0,038	1,4

80	0,0159	6,64	7,9	1,94	0,019	1,7
----	--------	------	-----	------	-------	-----

Quadro 4

Resultados do “jar-test” (Teste 3) à água do rio 1 misturada com o esgoto tratado 1 na proporção 6:1

Dose Sulf. Alumínio (mg/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	pH final	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /l)	Turvação (NTU)	Al. Res. (mg/l)	NH ₄ (mg/l)
0	0,0615	7,15	28,6	0,39	< 0,006	5,6
5	0,0699	6,75	24,7	0,82	0,012	3,2
10	0,0481	7,16	27,8	0,63	0,014	3,2
20	0,0337	7,08	26,2	0,00	< 0,006	4,6
40	0,0289	6,73	23,6	0,00	< 0,006	4,4
60	0,0318	6,72	24,7	0,00	< 0,006	3,6
80	0,0278	6,62	22,8	0,00	< 0,006	4,2

Quadro 5

Resultados do “jar-test” (Teste 4) à água do rio 1 misturada com o esgoto tratado 2 na proporção 25:1

Dose Sulf. Alumínio (mg/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	pH final	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /l)	Turvação (NTU)	Al. Res. (mg/l)	NH ₄ (mg/l)
0	0,0780	6,96	11,8	0,00	< 0,006	0,75
5	0,0453	6,32	3,4	0,39	< 0,006	1,00
40	0,0374	6,35	8,1	1,57	< 0,006	0,88
80	0,0291	6,37	10,2	0,77	< 0,006	1,00
100	0,0283	6,53	18,4	1,04	0,024	0,75
150	0,0264	6,55	17,3	0,00	0,017	0,98
200	0,0280	6,11	10,0	2,47	0,023	0,98

Quadro 6

Resultados do “jar-test” (Teste 5) à água do rio 2 misturada com o esgoto tratado 3 na proporção 25:1

Dose Sulf. Al. (mg/l)	COD (mg C/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA (*)	pH final	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /l)	Turv. (NTU)	Al. Res. (mg/l)	NH ₄ (mg/l)
0	3,18	0,0710	2,23	6,98	16,4	2,28	0,015	1,2
5	2,70	0,0500	1,85	6,42	19,2	2,56	0,008	1,1
40	2,70	0,0478	1,77	6,56	14,0	2,87	0,014	1,2
80	2,40	0,0450	1,88	6,37	24,8	2,63	0,011	1,1
100	2,65	0,0326	1,23	6,47	41,6	1,20	0,017	1,0
150	2,51	0,0352	1,40	6,54	11,2	0,61	0,025	1,2
200	2,51	0,0422	1,68	6,53	78,8	2,61	0,023	1,3

* SUVA = 100*UV₂₅₄/COD

Quadro 7

Resultados do “jar-test” (Teste 6) à água do rio 2 misturada com o esgoto tratado 1 na proporção 6:1*

Dose de Sulf. De Alumínio (mg/l)	COD (mg C/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)**	SUVA **
0	1,87	0,043	2,30
5	1,97	0,038	1,93
10	1,85	0,030	1,62
20	1,72	0,028	1,63
40	1,33	0,021	1,58
80	1,27	0,021	1,65
120	1,16	0,020	1,72

* Esgoto envelhecido 5 dias

** Determinado num espectrofotómetro de UV-Vis Perkin-Elmer 915

4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

4.1 - Discussão

De acordo com os resultados experimentais, fica claramente demonstrado que existe uma dose óptima de coagulante para a remoção máxima da MOND, em termos de absorção no UV a 254 nm, como indicam o Quadro 8 e a Figura 1, assim como para a remoção de COD, como indicam o Quadro 9 e a Figura 2. A dose óptima, designada como dose máxima útil (DMU), pode ser considerada como o limite superior a partir do qual nenhuma remoção adicional de MOND é conseguida. A Figura 3 demonstra que no Teste 6 a DMU é cerca de 40 mg/l, quando o COD residual é 1,33 mg/l. No Quadro 10, apresenta-se a variação da percentagem de remoção de SUVA com a dose de sulfato de alumínio, nos testes 5 e 6.

Quadro 8

Variação da remoção de UV₂₅₄ com a dose de sulfato de alumínio nos diferentes testes

Teste 1	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	10	20	40	60	80
	Remoção UV ₂₅₄ (%)	0	61	70	73	76	56	64
Teste 2	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	10	20	40	60	80
	Remoção UV ₂₅₄ (%)	0	1	54	68	69	69	67
Teste 3	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	10	20	40	60	80
	Remoção UV ₂₅₄ (%)	0	0	22	45	53	48	55
Teste 4	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	40	80	100	150	200
	Remoção UV ₂₅₄ (%)	0	42	52	63	64	66	64
Teste 5	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	40	80	100	150	200
	Remoção UV ₂₅₄ (%)	0	30	33	37	54	50	41
Teste 6	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	10	20	40	80	120

Remoção UV ₂₅₄ (%)	0	12	30	35	51	51	53
-------------------------------	---	----	----	----	----	----	----

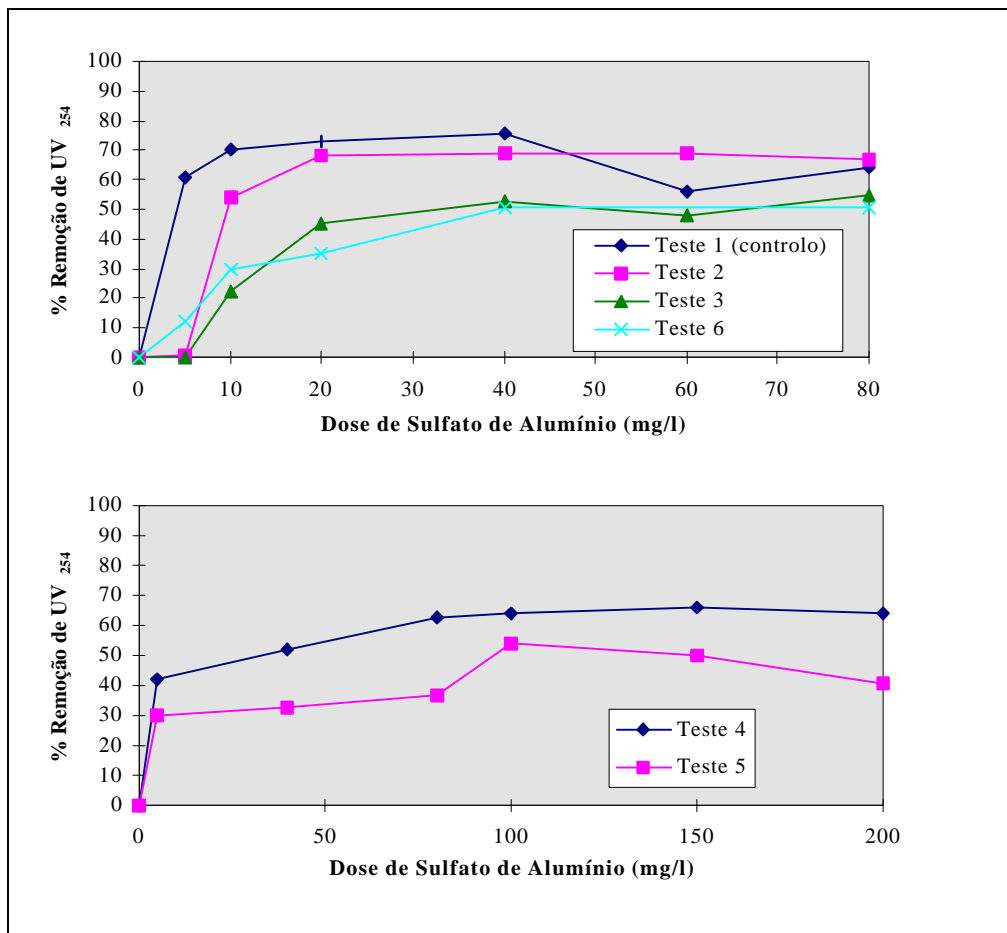


Figura 1 - Variação da remoção de UV₂₅₄ com a dose de sulfato de alumínio nos diferentes testes

Quadro 9

Variação da remoção de COD com a dose de sulfato de alumínio nos diferentes testes

Teste 5	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	40	80	100	150	200
	Remoção COD (%)	0	15	15	25	17	21	21
Teste 6	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	10	20	40	80	120
	Remoção COD (%)	0	0	1	8	29	32	38

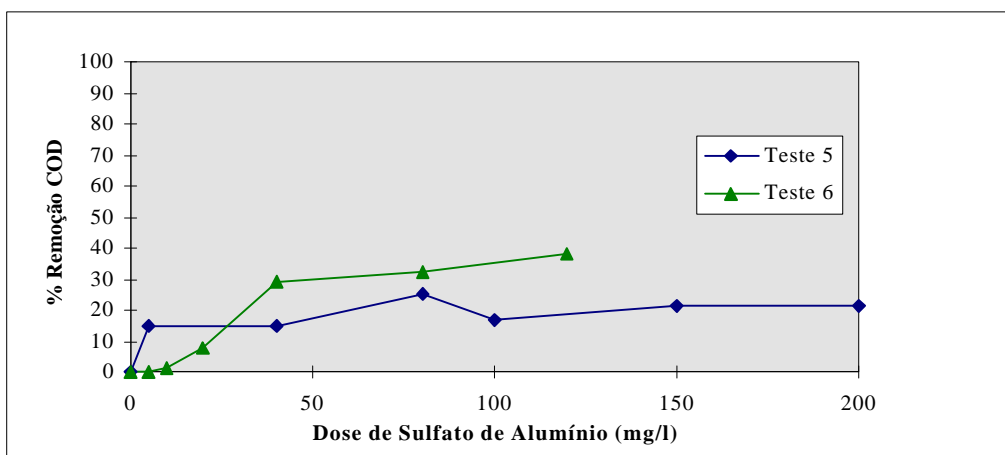


Figura 2 - Variação da remoção de COD com a dose de sulfato de alumínio nos diferentes testes

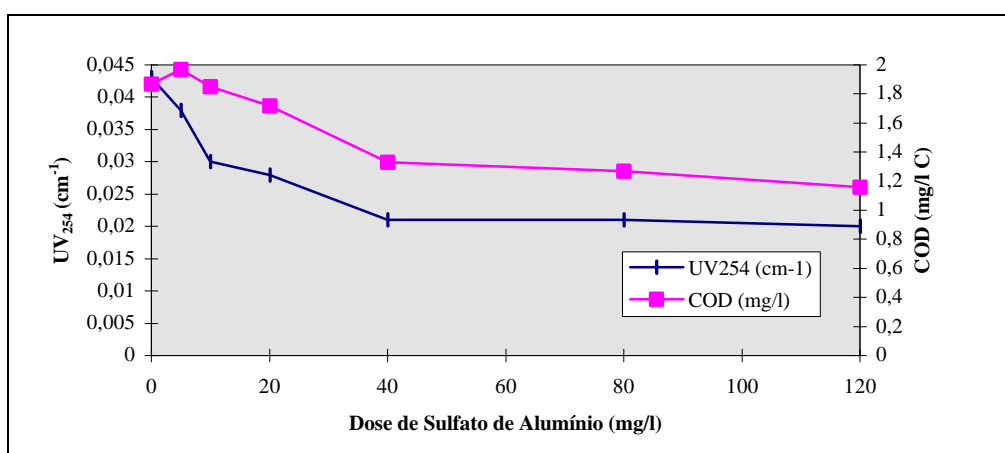


Figura 3 - Variação do UV₂₅₄ e de COD com a dose de sulfato de alumínio no Teste 6

Quadro 10

Variação da remoção de SUVA com a dose de sulfato de alumínio nos diferentes testes

Teste 5	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	40	80	100	150	200
	Remoção SUVA (%)	0	17	21	16	45	37	25
Teste 6	Dose de Sulf. Al (mg/l)	0	5	10	20	40	80	120
	Remoção SUVA (%)	0	16	29	29	31	28	25

Comparando os resultados do teste 1 com os outros, verifica-se conclusivamente que as águas brutas com maior concentração de COD ou maior valor de UV_{254} requerem maiores doses de coagulante por forma a atingir a máxima remoção de MOND. A MOND residual não pode ser removida pelo processo de coagulação a dosagens razoáveis, tanto económica como tecnicamente.

Estudos recentes, WHITE *et al.* (1997) e EDWARDS (1997), mostraram que as águas com baixa alcalinidade (< 60 mg/l de $CaCO_3$) e COD (< 4 mg/l de C) têm dificuldade em atingir remoções de COD superiores a 40 %, o que é requerido pela mencionada proposta da D/DBP Rule. O presente estudo também revela a mesma conclusão, mesmo com doses muito altas de floculante (> 100 mg/l). É, portanto, importante, do ponto de vista de uma empresa como a *Águas do Cávado, S.A.*, verificar:

- (1) se a baixas concentrações de COD, e.g. menos de 2 mg/l, a produção de SPDs pela cloragem é significativa, e
- (2) qual a percentagem máxima de remoção de COD que pode ser atingida na estação de tratamento.

4.2 - Conclusão

Como mostra o estudo na estação piloto, SÁ FERNANDES e CHENG (1998), a água bruta do rio Cávado pode ser facilmente tratada por coagulação simples, usando uma baixa dose de 5 mg/l de sulfato de alumínio comercial como único coagulante, mesmo sem ajuste de pH. Embora a ameaça de contaminação da água por descargas de estações de tratamento de esgotos seja indiscutível, existe evidência suficiente de que a água contaminada pode ser tratada por coagulação para remover pelo menos 25 % de COD e até 50 % de UV_{254} . No entanto, é necessário efectuar mais estudos no que se refere à potencial produção de THMs pela cloragem da água contaminada tratada, por forma a formular estratégias de operação para a futura estação de tratamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à *Águas do Cávado, S.A.*, pela autorização do uso de alguns dos resultados de operação obtidos na estação piloto de tratamento de água (EPTA) em Areias de Vilar, Barcelos, ao Laboratório de Hidráulica da Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, pela realização das análises de COD, e aos técnicos laboratoriais da EPTA, pela colaboração na realização das análises.

Todos os comentários e opiniões expressos nesta comunicação são da inteira responsabilidade dos autores. A menção de marcas e de certos produtos não implica qualquer preferência.

BIBLIOGRAFIA

SÁ FERNANDES, C.; CHENG, C-Y - “Estudo de Tratabilidade da Água do rio Cávado”, in *4º Congresso da Água*, Lisboa (Portugal), 23 - 27 de Março de 1998.

AWWA, APHA e WEF - *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater*. 19th ed., EUA, 1995.

EDWARDS, M. - "Predicting DOC Removal During Enhanced Coagulation". AWWA, **89**, 5, 1997.

USEPA. National Primary Drinking Water Regulation: Disinfectants and Disinfection By-products; proposed rule, *Fed. Reg.*, 59:145:38668, July 29, 1994.

WHITE, M.C., THOMPSON, J.D., HARRINGTON, G.W. and SINGER, P.C., - "Evaluating Criteria for Enhanced Coagulation Compliance". AWWA, **89**, 5, 1997.