

UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO
Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas
Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental

**AVALIAÇÃO DE FILTRO DOMICILIAR DE CARVÃO
ATIVADO IMPREGNADO COM PRATA NA REMOÇÃO
DE CLOROFÓRMIO PRESENTE
NA ÁGUA TRATADA**

Bianca Di Luccia Ruiz Francisco

Ribeirão Preto
2008

BIANCA DI LUCCIA RUIZ FRANCISCO

**AVALIAÇÃO DE FILTRO DOMICILIAR DE CARVÃO
ATIVADO IMPREGNADO COM PRATA NA REMOÇÃO
DE CLOROFÓRMIO PRESENTE
NA ÁGUA TRATADA**

Dissertação apresentada ao curso de
Tecnologia Ambiental da
Universidade de Ribeirão Preto para
obtenção do título de Mestre em
Tecnologia Ambiental, área de
concentração em Controle da
Poluição da Água.

Orientador: Profª. Dra. Angela Di
Bernardo Dantas

Ribeirão Preto

2008

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de Processamento Técnico da
Biblioteca Central da UNAERP

- Universidade de Ribeirão Preto -

F818a Francisco, Bianca Di Luccia Ruiz, 1962 -
Avaliação de filtro domiciliar de carvão ativado impregnado com
prata na remoção de clorofórmio presente na água tratada / Bianca
Di Luccia Ruiz Francisco. - - Ribeirão Preto, 2008.
92f. : il. color.

Orientador: Profa. Dra. Angela Di Bernardo Dantas.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto,
UNAERP, Tecnologia Ambiental. Ribeirão Preto, 2008.

1. Tecnologia Ambiental. 2. Carvão ativado – água - tratamento.
3. Clorofórmio – água - purificação. I. Título.

CDD: 662.62

BIANCA DI LUCCIA RUIZ FRANCISCO

**AVALIAÇÃO DE FILTRO DOMICILIAR DE CARVÃO
ATIVADO IMPREGNADO COM PRATA NA REMOÇÃO DE
CLOROFÓRMIO PRESENTE NA ÁGUA TRATADA**

Dissertação apresentada ao curso de Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental.

APROVADA EM 30 DE MAIO DE 2008

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Angela Di Bernardo Dantas
Universidade de Ribeirão Preto

Profª. Dra. Giovana Kátie Wiecheteck
Universidade Estadual de Ponte Grossa

Prof. Dr. Reinaldo Pisani Júnior
Universidade de Ribeirão Preto

Ribeirão Preto

2008

AGRADECIMENTOS

A **DEUS**, que sempre me ilumina.

Ao **meu marido**, pela força e incentivo de querer esse constante crescimento profissional.

Aos meus filhos Bruno e Fernanda, pela compreensão e apoio que me ofereceram durante minhas horas de estudo.

A minha orientadora **Professora Dr^a. Angela Di Bernardo Dantas** pelo apoio, carinho e dedicação durante todo desenvolvimento da pesquisa.

Em especial ao coordenador do curso e meu **Professor Dr. Reinaldo Pisani Júnior** pela atenção e orientação técnica.

A empresa **Latina Eletrodomésticos S/A** pela participação e doação do equipamento experimental para elaboração desse estudo.

A Instituição de Ensino **UNILINS** – Lins em especial ao Prof. Dr. Luis Fernando Rossi Léo e ao Prof. Luiz Antônio Cabañas.

A minha **Professora Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato** pelo apoio, orientação e oferecimento de utilizar o laboratório de análises químicas.

Ao Professor Luiz Di Bernardo, pela orientação técnica, dicas e sugestões dispensadas para a elaboração dessa dissertação.

A Aline Villerá Silveira e Renan Almeida Guerra pela colaboração e participação nas análises laboratoriais.

A todos que contribuíram para conclusão desse projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	15
3 REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 Problemas de Qualidade da Água.....	16
3.2 Legislação e Normas Técnicas.....	17
3.3 Características e Usos do Carvão Ativado.....	20
3.3.1 Produção do Carvão Ativado.....	20
3.3.2 Características do Carvão Ativado.....	23
3.3.3 Adsorção do Carvão Ativado	25
3.3.4 Usos e Características Gerais da Prata	29
3.3.5 Filtros Comerciais Domiciliares de Carvão Ativado Impregnado com Prata	32
3.4 Subprodutos Orgânicos Halogenados	39
3.4.1 Principais Características e Formação.....	39
3.4.2 Aspectos Toxicológicos.....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1 Fluxograma	46
4.2 Equipamentos e Produtos Químicos.....	46
4.3 Instalação Piloto	50
4.4 Caracterização do Carvão Ativado Impregnado com Prata.....	54
4.5 Análises Cromatográficas.....	62
4.6 Preparação e Caracterização da Água de Estudo	64
4.7 Ensaio na Instalação Piloto	64

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 Características do Carvão Ativado Impregnado com Prata	66
5.2 Características da Água de Estudo.....	67
5.3 Resultados do Ensaio 1	68
5.4 Resultados do Ensaio 2	76
5.5 Considerações Finais.....	81
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	84
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E FIGURAS

Figura 3.1	Esquema do filtro Europa, modelo SNTA.....	33
Figura 3.2	Esquema do filtro Lorenzetti, modelo Purificador de água Naturalis.....	36
Figura 3.3	Esquema do filtro Puragua, modelo RO – 4 ERP.....	36
Figura 3.4	Esquema do filtro Latina, modelo PAHC e PA 4.0.....	38
Figura 3.5	Fórmula estrutural do triclorometano (clorofórmio) CHCl_3	39
Figura 4.1	Fluxograma dos Experimentos.....	46
Figura 4.2	Potenciômetro.....	47
Figura 4.3	Espectrofotômetro.....	47
Figura 4.4	Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	48
Figura 4.5	Turbidímetro HACH, modelo 2100 P.....	48
Figura 4.6	Cromatógrafo.....	49
Figura 4.7	Espectrofotômetro DR 2000 HACH.....	49
Figura 4.8	Desenho esquemático da instalação piloto do FCAIP.....	51
Figura 4.9	Instalação piloto para realização dos ensaios com o FCAIP.....	51
Figura 4.10	Purificador Latina.....	52
Figura 4.11	FCAIP na instalação piloto.....	52
Figura 4.12	Prata impregnada no carvão – escala de 500 μm	55
Figura 4.13	Prata impregnada no carvão – escala de 100 μm	55
Figura 4.14	Prata impregnada no carvão – escala de 20 μm	56
Figura 4.15	Prata impregnada no carvão – escala de 10 μm	56
Figura 4.16	Curva de calibração do Clorofórmio no CG-DCE.....	64
Figura 5.1	Variação da concentração de cloro no afluente e no efluente do FCAIP – Ensaio 1.....	70
Figura 5.2	Variação do pH no afluente e no efluente do FCAIP - Ensaio 1.....	71
Figura 5.3	Variação da concentração do clorofórmio no afluente e no efluente do FCAIP - Ensaio 1.....	72
Figura 5.4	Porcentagem da concentração do clorofórmio no afluente e no efluente do FCAIP - Ensaio 1.....	73
Figura 5.5	Variação da concentração da prata no efluente do FCAIP - Ensaio 1.....	74
Figura 5.6	Variação da turbidez no efluente do FCAIP - Ensaio 1.....	75
Figura 5.7	Variação do cloro pH no afluente e no efluente do FCAIP - Ensaio 2.....	77
Figura 5.8	Variação da concentração do clorofórmio no afluente e no efluente do FCAIP - Ensaio 2.....	78
Figura 5.9	Porcentagem da concentração do clorofórmio no afluente e no efluente do FCAIP - Ensaio 2.....	79
Figura 5.10	Variação da turbidez no efluente do FCAIP - Ensaio 2.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Classificação quanto à retenção de partículas.....	19
Tabela 3.2	Classificação do aparelho quanto à eficiência de redução de cloro livre.....	19
Tabela 3.3	Coefficiente da isoterma de Freundlich para o clorofórmio.....	27
Tabela 3.4	Lista de informação de saúde para subprodutos da desinfecção.....	45
Tabela 4.1	Parâmetros, equipamentos e métodos de análise.....	50
Tabela 4.2	Características do FCAIP em estudo para ensaio obrigatório.....	53
Tabela 4.3	Características do FCAIP em estudo para ensaio classificatório.....	53
Tabela 4.4	Características do carvão ativado do FCAIP Latina.....	54
Tabela 4.5	Normas utilizadas para caracterização do carvão ativado impregnado com prata.....	57
Tabela 4.6	Diluição da solução estoque.....	61
Tabela 4.7	Características dos ensaios com o FCAIP.....	65
Tabela 5.1	Características do carvão ativado impregnado com prata.....	66
Tabela 5.2	Características físicas e químicas da água do poço.....	67
Tabela 5.3	Resultados do Ensaio 1.....	68
Tabela 5.4	Resultados do Ensaio 2.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Adsorvato
A.B	Compostos adsortivos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAFIPA	Associação Brasileira de Filtros, Purificadores, Bebedouros e Equipamentos para Tratamento de Água.
ABS	Absortion Atomic Spectro
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWWA	Americam Water Works Association
B	Adsorvente
C	Concentração
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão Ativado Granular
CAGIP	Carvão ativado granular impregnado com prata
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
Ce	Concentração do adsorbato no equilíbrio da solução (g/dm ³ ou N)
CG-DCE	Cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons
CHCl₃	Clorofórmio
Cl₂	Cloro
ClO₂	Clorato
Co	Concentração inicial dos adsorbatos (g/dm ³)
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
D	Diâmetro
EPA	Environmental Protection Agency
ETA	Estação de Tratamento de Água
FCAIP	Filtro de Carvão Ativado Impregnado com Prata
GM	Gabinete do Ministro
HIV	Human Immunodeficiency Virus
IAM	Índice de Azul de Metileno (mg/g)
IBBL	Industria Brasileira de Bebedouros Ltda

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFBQ	Instituto Falcão Bauer da Qualidade
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia
JIS	Japanese Industrial Standard
K	Coefficiente da capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente
M	Massa seca de carvão (g)
MON	Matéria Orgânica Natural
MS	Ministério da Saúde
N	Coefficiente de adsorção (adimensional)
NI	Número de Yodo (mg/g)
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pnad	Pesquisa Nacional por amostra de domicílios
P	Massa específica
Prosab	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
Q	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)
Qe	Quantidade adsorvida por quantidade de carvão ativado (mg/g)
RAC	Regulamento de Avaliação da Conformidade
SNTA	Sistema Natural de Tratamento de Água
SOH	Subprodutos Orgânicos Halogenados
TAM	Triometano
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
uH	Unidade Hazen de cor
UNAERP	Universidade de Ribeirão Preto
USEPA	United States Environmental Protection Agency
uT	Unidade de turbidez
V	Volume de solução (dm ³)

RESUMO

FRANCISCO, B. D. L. R. (2008). Avaliação de filtro domiciliar de carvão ativado impregnado com prata na remoção de clorofórmio presente na água tratada. Ribeirão Preto, 92p. Dissertação (mestrado), UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto.

É crescente a preocupação nos últimos anos com a qualidade da água tratada. Os filtros domiciliares de carvão ativado impregnado com prata (FCAIP) têm ocupado posição de destaque no mercado nacional. Desde 2004 os equipamentos de FCAIP comerciais são classificados pela NBR-14908 em diferentes categorias, levando-se em conta principalmente a remoção de cloro, partículas e eficiência bacteriológica. Entretanto, pesquisas realizadas na última década indicaram que outros contaminantes podem estar presentes na água tratada, sendo os subprodutos orgânicos halogenados (SOH), os agroquímicos, os hormônios e as toxinas de cianobactérias as principais preocupações, uma vez que comprovadamente causam danos à saúde. Esses contaminantes podem surgir devido a anomalias operacionais na Estação de Tratamento de Água (ETA), tecnologia de tratamento inadequada, ausência de unidade de adsorção em carvão ativado em estações que utilizam a pré-oxidação com cloro ou outro oxidante em águas contendo os precursores da formação dos SOH (matéria orgânica, algas, etc) e eventual contaminação da rede de distribuição/reservação, dentre outros. Neste contexto, foi avaliada a capacidade de adsorção de clorofórmio de um FCAIP disponível comercialmente em instalação piloto de escoamento contínuo. Os ensaios foram realizados para dois valores de pH do afluente ao FCAIP (6,0 e 9,0) para verificação da liberação da prata impregnada no carvão ativado. Concluiu-se que o FCAIP não foi eficiente na remoção de clorofórmio nas condições estudadas (vazão e tempo fixados em função dos dados do fabricante) e que houve liberação da prata no ensaio com a água de estudo com pH em torno de 6,0.

Palavras-Chave: filtro domiciliar de carvão ativado impregnado com prata; subprodutos orgânicos halogenados; clorofórmio; adsorção.

ABSTRACT

FRANCISCO, B.D.L.R. (2008) Removal of Chloroform from Drinking Water by Silver-Impregnated Carbon Filter. Ribeirão Preto, 92p Master's Dissertation. UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto.

In recent years the quality of treated water has become a subject of increasing concern. Silver-impregnated activated carbon (SIAC) filters for household use have become widely available in the market. Since 2004, commercial SIAC filters have been classified into different categories by the Brazilian NBR-14908 standard, based on their removal of chlorine and particles and their bactericidal effectiveness. However, researches conducted over the last ten years have found that treated water may contain other contaminants such as halogenated organic byproducts (HOB), agrochemicals, hormones and cyanobacterial toxins, all of great concern since they are known to be harmful to human health. These contaminants may appear due to operational anomalies in water treatment plants (WTP), inadequate treatment technology, lack of activated carbon adsorption units in WTP, which use preoxidation with chlorine in waters containing HOB-forming precursors (e.g., organic matter, algae, etc.), and eventual contamination of the water supply network, among other reasons. This work aimed to study the performance of a SIAC type filter in removing chloroform by evaluating its adsorption effectiveness according to pH. Tests were conducted using tap water mixed with chloroform (0.1 mg/L), a main HOB of the trihalomethane group, at two influent pH values (pH 6.0 and 9.0) to ascertain the release of silver impregnated in the activated carbon. The results indicated that the SIAC filter was not efficient in removing chloroform under the conditions of this study (filter outflow and time set according to the manufacturer's recommendations) and that silver was released in the test with water at a pH of around 6.0.

Keywords: Silver-Impregnated Carbon Filter, halogenated organic byproducts, chloroform, adsorption

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os filtros domiciliares de carvão ativado entraram de vez no comércio, em lojas de material de construção e até em supermercados, onde o consumidor pode escolher entre diversas opções. A cada ano, estes filtros são aperfeiçoados, com aumento dos modelos disponíveis no mercado.

Pesquisa nacional por amostra de domicílios (Pnad - 2005/2006), realizada pelo IBGE, aponta o crescimento da utilização dos filtros domiciliares de carvão ativado em diversos estados do Brasil (DIAS, 2007). Segundo esta pesquisa, no Distrito Federal ocorreu o crescimento mais significativo, de 80,2% em 2005 para 83,1% em 2006, enquanto o Rio Grande do Norte as vendas caíram, de 31,8% em 2005 para 25,2% em 2006. Porém, de um modo geral, a pesquisa revela que após a ascensão das vendas, que começou na década de 90, o número de filtros dentro das casas dos brasileiros estagnou-se na média dos 50%.

Desde 2004, os filtros de carvão ativado, denominados de aparelhos para melhoria da qualidade da água para uso doméstico – aparelho por pressão, são classificados pela NBR 14908 (ABNT, 2004) em diferentes categorias, levando-se em conta principalmente a remoção de cloro, partículas e eficiência bacteriológica. Entretanto, outros contaminantes podem estar presentes na água tratada, sendo os subprodutos orgânicos halogenados (SOH), os agroquímicos, os hormônios e as toxinas de cianobactérias as principais preocupações, uma vez que comprovadamente causam danos à saúde. Em particular, os SOH podem ser formados quando águas contendo matéria orgânica, algas ou outros precursores, são submetidas à oxidação com cloro ou outros oxidantes.

A Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004 referente ao padrão de potabilidade da água define um valor máximo permitido de 0,1 mg/L para concentração total de trialometanos, um dos SOH que pode estar presente em água tratada, sendo o clorofórmio o principal SOH do grupo dos trialometanos.

Neste trabalho foi estudado um filtro domiciliar disponível no mercado para remoção de clorofórmio, avaliando-se sua eficiência de adsorção em função do pH da água afluyente. As águas de estudo foram preparadas a partir da mistura da água da rede com clorofórmio em uma concentração 0,1 mg/L.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto de pesquisa foi avaliar a eficiência de remoção de clorofórmio em água tratada utilizando um filtro comercial de carvão ativado impregnado com prata (FCAIP).

Os objetivos específicos foram:

- avaliar a eficiência de adsorção de clorofórmio do FCAIP;
- verificar a liberação da prata impregnada no FCAIP para os dois valores de pH (6,0 e 9,0) do afluente.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Problemas de Qualidade da Água

O crescimento desordenado das cidades sem o tratamento adequado de seus efluentes é uma das principais causas da poluição das águas. No Brasil, além dos problemas de má qualidade e contaminação, existe o agravante da irregular distribuição regional dos recursos hídricos em contraposição às altas densidades demográficas e intensa concentração industrial das regiões Sul e Sudeste. Outro fator que deve ser levado em consideração é o estado das tubulações da rede de distribuição da água. Em muitos distritos, o sistema de abastecimento da água conta com uma rede de distribuição de água antiga, onde as tubulações podem estar com problemas de corrosão.

A maior parte dos oxidantes utilizados no tratamento de água têm a função de controlar doenças de veiculação hídrica e inativar os organismos patogênicos. Muitos desses oxidantes podem gerar alguns subprodutos orgânicos halogenados que, apesar de gerados em pequenas concentrações de água tratada, podem causar problemas de saúde pública. O oxidante mais utilizado na desinfecção e pré-oxidação para produção de água potável é o cloro.

Ferreira Filho *et al.* (2006) pesquisaram sobre a otimização multi-objetivo de estações de tratamento de água de abastecimento para remoção de turbidez, carbono orgânico total, gosto e odor, devido aos problemas a serem enfrentados nas estações de tratamento de água. Sendo um deles a escassez de água em regiões metropolitanas e associado ao fato de que a maior parte dos mananciais utilizados para abastecimento público de sistemas de grande porte tem como origem reservatórios de acumulação que se encontram em elevado estado de eutrofização, e a reação do cloro com determinados compostos orgânicos naturais formam os SOH, entre eles os trihalometanos (clorofórmio, bromofórmio, diclobromometano, dibromo-

clorometano) e os ácidos haloacéticos (ácido monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético e dibromoacético).

Ghiselli (2006) analisou derivados de fármacos, hormônios sexuais e produtos industriais na água consumida em Campinas, sendo que os compostos apresentaram concentrações muito acima do limite permitido para o consumo humano. Durante quatro anos a pesquisadora coletou amostras de água bruta e água potável oriundas da sub-bacia do Rio Atibaia. Foram monitorados 21 compostos, sendo: seis hormônios sexuais (estrone, estradiol, etinilestradiol, progesterona, levonorgestel e androstano), quatro esteróides derivados do colesterol (estigmasterol, colesterol, colestanol e coprostanol), cinco classificados como produtos farmacêuticos (diclofenaco, dipirona, cafeína, paracetamol, ibuprofeno e pentaclorofenol) e seis tem origem industrial (dietilftalato, nonilfeol, dibutilftalato, bisfenol A e benzoapireno). Algumas das substâncias foram encontradas numa concentração até mil vezes maior que em países da Europa.

Andreola *et al.* (2005) estudaram a formação de trialometanos em uma estação de tratamento de água. Observaram a formação desses compostos na estação de tratamento de água, na rede de distribuição e nos reservatórios domiciliares; os autores verificaram e quantificaram os trialometanos e a matéria orgânica ao longo de todo processo, concluindo que os valores de saída de concentração do cloro residual, após os reservatórios de contato, encontravam-se acima do valor mínimo estabelecido pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518 em 25 de março de 2004, que é 0,5 mg/L, obtendo uma maior formação de trialometanos no período chuvoso, bem maior que no período de estiagem.

3.2 Legislação e Normas Técnicas

A necessidade de organização do setor de filtros e purificadores evoluiu para a criação de uma associação fundada em 11 de dezembro de 2000, Associação Brasileira das Empresas

de Filtros, Purificadores, Bebedouros e Equipamentos para Tratamento de Água (ABRAFIPA) composta por representantes de 29 empresas.

Em novembro de 2002, a ABRAFIPA concluiu a norma para aparelhos não elétricos, por pressão, denominada NBR 14908/2002. A ABRAFIPA participou da elaboração do Regulamento de Avaliação da Conformidade (RAC), para aparelhos elétricos, objeto da Portaria INMETRO nº. 191/03 e certificação de segurança elétrica obrigatória para indústria e comércio. Criou condições para que as empresas pudessem seguir as normas, agregar valor aos produtos e manteve o compromisso de qualidade com o consumidor e entidades governamentais.

A NBR 14908, publicada pela ABNT em 29/12/2002, sobre: “Aparelho para melhoria da qualidade da água para uso doméstico - Aparelho de Pressão”, especifica os requisitos mínimos e os métodos de ensaios para aparelhos por pressão utilizados na melhoria da qualidade da água, de uso doméstico, potável ou bruta.

Segundo o INMETRO (1998), são muitas as solicitações dos consumidores no sentido de analisar os filtros domésticos, aparentemente, este fato é devido ao elevado número de tipos, marcas e fabricantes de filtros, associado à ausência, em alguns casos, e a grande variedade, em outros, de informações a cerca da utilização ou finalidade dos mesmos.

Para estar em conformidade com a Norma, os produtos foram aprovados nos seguintes ensaios obrigatórios:

- a) determinação de extraíveis que detecta se substâncias provenientes dos materiais construtivos do aparelho, as quais eventualmente tenham sido incorporadas à água quando em contato com o produto estão em padrões permitidos pela legislação e
- b) controle microbiológico que comprova a ausência de microrganismos no interior do aparelho, principalmente quando se encontra em repouso.

Aprovados nos ensaios obrigatórios, os produtos passam aos ensaios classificatórios:

- a) eficiência de retenção de partículas com a capacidade de reter sólidos, de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Classificação quanto à retenção de partículas

Classe	Tamanho da Partícula (µm)
P I	≥ 0,5 a < 1
P II	≥ 1 a < 5
P III	≥ 5 a < 15
P IV	≥ 15 a < 30
P V	≥ 30 a < 50
P VI	≥ 50 a < 80

Fonte: ABNT NBR 14908 (2004)

- b) eficiência de redução de cloro livre com a capacidade de reduzir o cloro no final da vida útil do produto. A quantidade de cloro no envelhecimento para o teste é de 20 mg/L. A classificação do aparelho quanto à eficiência de cloro livre é feita com base na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Classificação do aparelho quanto à eficiência de redução de cloro livre

Classe	Redução de cloro livre disponível
C I	≥ 75%
C II	50% a 74,9%
C III	25% a 49,9%

Fonte: ABNT NBR 14908 (2004)

- c) eficiência bacteriológica com a capacidade de inibir ou limitar o desenvolvimento de bactérias.

Em 1979, a USEPA estabeleceu que o valor máximo de contaminantes em concentrações de trihalometanos totais deveria ser de 100 µg/L na água para consumo humano.

Em 1998, a USEPA propôs um estudo para definir a regulamentação de desinfectantes, desinfecção e subprodutos da desinfecção e propôs a redução de níveis de trialometanos de 100 para 80 µg/L. Em 2000, a publicação de “Drinking Water Standart and Health Advisories”, recomendou o valor máximo de trialometanos em 80 µg/L.

Atualmente, a Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004 (padrão de potabilidade brasileiro) limita em 0,1 mg/L a concentração de trialometanos totais na água tratada e não faz menção a respeito dos ácidos haloacéticos.

3.3 Características e Usos do Carvão Ativado

O carvão ativado adsorve a maior parte das substâncias orgânicas que causam sabor, odor, mutagenicidade e toxicidade de uma infinidade de produtos, recuperando solventes, além de ser utilizado em outras aplicações onde ocorrem reações químicas.

Sua aplicação vai desde simples aquários e filtros de refrigeradores, até os mais complexos sistemas industriais como modernas instalações de tratamento de água ou delicados sistemas de elaboração de antibióticos. É comercializado sob forma de partículas ou grânulos de 0,1 a 12 mm, com 50 a 60 % de porosidade e massa específica aparente entre 0,45 a 0,85 t/m³.

3.3.1 Produção do Carvão Ativado

O carvão ativado é obtido, normalmente, através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, como madeira, endocarpo do coco, ossos de animais, turfa, etc., seguidos pela ativação com, por exemplo, ar, CO₂ e vapor de água a elevadas temperaturas (700 a 1100°C). A área superficial específica varia de 100 a 2000 m²/g, para aumentar significativamente suas propriedades de adsorção. Este material poroso e comumente de

origem natural é importante devido as suas propriedades adsorptivas, sendo sua característica física mais significante a enorme área superficial interna, que é desenvolvida durante o processo de produção.

Os processos convencionais de tratamento de águas de abastecimento foram concebidos com a finalidade principal de otimizar a remoção de material particulado e cor real, bem como permitir a produção de uma água segura do ponto de vista microbiológico. No entanto, em função dos constantes desafios impostos pelos órgãos ambientais no tocante à existência de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos, para muitas estações de tratamento de água já existentes ou em fase de projeto, novos processos e operações unitárias deverão ser incorporados como parte integrante da mesma. Dentre estas tecnologias, a mais recomendada para a solução de problemas de gosto e odor e micropoluentes orgânicos em águas de abastecimento têm sido a aplicação de carvão ativado, que pode ser na forma pulverizada (CAP) ou granular (CAG). O CAG pode ser empregado na forma de filtro adsorvedor ou pós-filtro adsorvedor e, deste modo, faz-se necessário estabelecer as suas condições ótimas de lavagem e expansão, a fim de que não sejam observados problemas relacionados com a integridade física do meio filtrante (formação de bolas de lodo, desarranjo da camada suporte), mas também com a qualidade da água filtrada produzida nas carreiras de filtração subseqüentes (FERREIRA FILHO *et al.*, 2006).

Os carvões ativados granulados (CAG) são produzidos a partir de matérias-primas rígidas, de modo a adquirirem dureza necessária para evitar perdas excessivas devido à fricção e manuseio. De forma geral, qualquer matéria-prima carbonácea poderia ser utilizada para fabricação de carvão ativado, contudo, nem todas são economicamente viáveis. As mais utilizadas, no Brasil, são de origem vegetal, como madeiras de pínus, acácia e cascas de coco. Ossos de animais também são utilizados para produção de um tipo específico de carvão ativado. Pode ser utilizado o carvão mineral como hulha e o antracito, embora não seja prática usual no Brasil.

O processo de ativação do carvão ativado é por ação química e física. Nos casos da ativação física, o material carbonáceo é submetido a um estágio denominado Carbonização, no qual a umidade de materiais voláteis é removida através da elevação da temperatura sob condições atmosféricas controladas. Na etapa seguinte, são injetados no material os agentes ativantes, normalmente ar, vapor ou gás-carbônico, à temperatura de 800 a 1.000 °C. Após a ativação, o carvão ativado é submetido às etapas subseqüentes, como resfriamento, peneiramento, lavagem, moagem, polimento, separação granulométrica e embalagem.

Na ativação química, o material a ser ativado é colocado em contato com um agente ativante químico como ácido fosfórico ou cloreto de zinco. A mistura é submetida ao aquecimento sob condições controladas para ocorrer a ativação. O agente deve ser removido posteriormente pela lavagem do material (ASTM, 1989).

Forças de atração física ou adsorção de contaminantes para as superfícies dos poros constituem o mais importante processo de filtração por carvão ativado (CA). A quantidade e distribuição dos poros desempenham papel importante para determinar o quanto o contaminante é filtrado. A melhor remoção ocorre quando poros são suficientemente grandes para admitir a molécula contaminante. Os contaminantes têm tamanhos diferentes e são atraídos dependendo do tamanho dos poros do CA. Em geral, os filtros de CA são mais eficazes na remoção de contaminantes que têm relativamente moléculas grandes (a maioria dos produtos químicos orgânicos). O tipo de material bruto de carvão e o seu método de ativação, influenciam no tipo de contaminante que é adsorvido.

Santiago *et al.* (2006) realizaram estudo para desenvolver um novo processo para utilização de resíduos de coco para produção de carvão ativado com co-produção de energia objetivando o máximo aproveitamento de materiais, rendimento energético satisfatório e minimização de perdas.

3.3.2 Características do Carvão Ativado

Os carvões ativados pulverizados (CAP) têm partículas com tamanho máximo de 100 μm , com tamanho correspondente à 90% que passa (em peso), na curva de distribuição granulométrica, igual à cerca de 50 μm (ABNT – MB 3410). A massa específica aparente de CAP varia de 360 a 740 mg/cm^3 , em função do material utilizado na fabricação.

Segundo ASTM STANDART (1989), os carvões ativados são avaliados por suas propriedades físicas e através de testes empíricos da sua capacidade de adsorção. Entre os parâmetros mais comuns, destacam-se:

- a) Teor de cinzas: São dependentes do tipo de matéria-prima e do processo de fabricação;
- b) Umidade ou perda por secagem: é o resultado da redução de peso quando a substância é aquecida, sob condições específicas, com um limite de no máximo 8% em massa de acordo com ABNT – EB 2133/1991;
- c) Massa específica aparente: é a relação de massa por unidade de volume de carvão ativado, incluindo o volume de poros e espaços entre partículas. Deve atender a norma ABNT – MB 3413/91. Número de Iodo (NI): é definido como sendo quantidade de iodo adsorvido por 1,0 g de carvão ativado pulverizado, quando a concentração do filtrado residual é 0,02 N. O número de iodo é expresso em miligramas de iodo por grama de carvão ativado pulverizado (mgI_2/g), sob condições específicas determinadas pela norma (ABNT – MB 3410/1991). A norma ABNT EB 2133/1991 define para carvão ativado que o NI seja de no mínimo 600 mgI_2/g . Quanto maior o número de iodo, maior a capacidade de adsorção do carvão ativado. O NI está relacionado ao número de microporos do carvão;

- d) Volume de poros: é o volume de poros na unidade de peso do adsorvente. Pode ser obtido através de porosimetria de mercúrio nos poros sob alta pressão, sendo expresso em $\text{cm}^3/\text{g CA}$;
- e) Capacidade de adsorção: é a quantidade de um determinado componente adsorvido de um fluido por unidade de massa do adsorvente. Pode ser medida através de testes com fluido a purificar, obtendo-se curvas de adsorção para as condições específicas;
- f) Granulometria: a análise de granulometria é um método de classificação das partículas de uma amostra sólida pelos seus respectivos tamanhos. O produto deve atender as características constantes na norma ABNT – EB 2133 para limites mínimos de 99%, 95% e 90% em massa passante para peneiras nº 100, 200 e 325 respectivamente;
- g) Índice de Azul de Metileno (IAM): é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido quando a concentração residual é de 0,24 mg/L. O IAM está relacionado com o número de macroporos. No Marrocos, o limite mínimo de adsorção do IAM é estabelecido em 180 mg/g, enquanto que, no Brasil não há nenhuma menção pré-estabelecida para esse limite (BAÇAOUÍ *et al*, 2001);
- h) pH: depende da matéria-prima e do processo de fabricação. É obtido pela análise do extrato aquoso.

O conhecimento prévio das principais propriedades do carvão ativado e a realização de ensaio em laboratório visando à remoção de substâncias específicas é indispensável para seleção apropriada do carvão ativado, portanto, não se pode generalizar que qualquer tipo de carvão ativado irá adsorver qualquer substância orgânica indesejável na água, pois a massa molecular desta está diretamente relacionada ao tamanho dos poros dos grãos do carvão ativado (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

3.3.3 Adsorção do Carvão Ativado

As moléculas que se acumulam ou são adsorvidas na interface sólido/fluido são denominadas adsorvato, enquanto o material sólido é o adsorvente. Há muitos tipos de adsorventes usados no tratamento de água, destacando-se aqui o uso do CA. A maior parte das substâncias que causam sabor e odor, cor, mutagenicidade, toxicidade, incluindo os agroquímicos, cianotoxinas em geral, pode ser adsorvida em CA. Entretanto, não se pode generalizar que qualquer tipo de CA (em pó ou granular) irá adsorver qualquer substância orgânica na água, pois a massa molecular desta está diretamente relacionada ao tamanho dos poros dos grãos de CA. Por isso, o conhecimento prévio das principais propriedades dos diferentes tipos de CA é a realização de ensaios em laboratório visando à remoção de substâncias específicas que são imprescindíveis para a seleção apropriada do CA (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A adsorção de moléculas no grão de carvão pode ser representada por uma reação química do tipo:



onde:

A: representa o adsorvato;

B: adsorvente;

A.B: composto adsorvido.

Os adsorvatos são adsorvidos na superfície devido à ação de vários tipos de forças químicas como pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. Se a reação for reversível, como ocorre em muitos compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas continuam a se acumular na superfície até que as taxas de reações nos dois

sentidos sejam igualadas. Quando surge essa condição, alcançou-se o equilíbrio e não ocorrerá acumulação adicional.

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular. Partindo-se do pressuposto de que a temperatura permanece constante, para cada par de valores obtidos de concentração do adsorvato em equilíbrio na fase líquida com uma dada fase sólida, matematicamente, pode-se escrever que:

$$q_e = K_{ad} C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

ou

$$\log q_e = \log K_{ad} + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.3)$$

onde:

q_e : quantidade de adsorvato por unidade adsorvente (mg do adsorvato por g do adsorvente ou mols do adsorvato por g do adsorvente);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mol/L);

K_{ad} , n : coeficientes a serem determinados empiricamente.

O parâmetro K_{ad} está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto n depende das características da adsorção. Para valores fixos de C_e e de $1/n$, q_e será tanto maior quanto maior for K_{ad} e, para valores fixos de K_{ad} e de C_e a ligação da adsorção será mais forte quanto menor for o valor de $1/n$. Para valores de $1/n$ muito pequenos, a capacidade de adsorção independe de C_e e a isoterma de adsorção (relação entre q_e e C_e) se aproxima da horizontal, com q_e aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível. Se o valor de $1/n$ for muito elevado, a ligação na adsorção será fraca, com q_e variando significativamente para pequenas variações de C_e . Na saturação, q_e se

torna constante, independentemente do aumento de C_e , de modo que a equação de Freundlich não pode mais ser utilizada (DI BERNARDO e DANTAS 2005).

Conhecendo-se os coeficientes das isotermas de Freundlich para qualquer composto orgânico, pode-se determinar a capacidade de adsorção necessária para remover qualquer substância da água. Assim, para uma vida útil prefixada para o carvão ativado granular, é possível obter o tempo de contato necessário. O tempo de contato necessário está relacionado ao comprimento do leito de CAG e a taxa de aplicação. Fixando-se uma dessas duas variáveis, obtém-se a outra, o que permite determinar a área da coluna de CAG. A Tabela 3.3 apresenta os coeficientes para o clorofórmio.

Tabela 3.3 Coeficiente da isoterma de Freundlich para o clorofórmio

Sustância	K_{ad} (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n
Clorofórmio	2,6	0,73

Fonte: Di Bernado e Dantas (2005)

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), no caso de colunas de CAG, todo carvão presente alcançará o equilíbrio com a concentração do adsorvato no afluente. Os valores dos coeficientes da isoterma podem ser usados em relação à concentração inicial do adsorvato, resultando nas equações:

$$TV = \frac{q_{eo} \rho_{cag}}{C_o - C_e} \quad (3.4)$$

e

$$TU = \frac{C_o - C_e}{q_{eo}} \quad (3.5)$$

onde:

TV: taxa volumétrica (litro de água escoada por litro de carvão);

TU: taxa de uso do carvão (g de CAG por litro de água escoada);

- q_{e0} : massa adsorvida para $C_e = C_0$ (mg de adsorvato por g de carvão);
- C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg/L);
- C_e : concentração do adsorvato – média em toda coluna (mg/L);
- ρ_{cag} : massa específica aparente do leito de CAG (g/L).

A relação matemática entre q_e e C_e é reconhecida por isoterma de adsorção, sendo denominada de isoterma pelo fato de a temperatura ao longo do ensaio de adsorção ser mantida constante.

Existem na literatura diversos modelos matemáticos que descrevem as isotermas de adsorção. Alguns modelos são mais sofisticados do que outros, alguns são empíricos e outros são de natureza teórica.

As duas equações mais comuns que descrevem essa relação entre q_e e C_e são: de Freundlich e a de Langmuir. Também podem ser citadas: Isoterma de Toth, Isoterma de Radke e Prausnitz, e Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller.

As principais características do adsorvente que afetam as isotermas de adsorção incluem área superficial e distribuição de tamanhos de poros. A máxima capacidade de adsorção é proporcional à quantidade de área superficial com poros que são acessíveis ao adsorvato. As áreas superficiais variam de poucas centenas a mais de 1500 m²/g, mas nem toda área é acessível para adsorvatos aquosos.

Um volume relativamente grande de microporos (poros menores que 2 nm de diâmetro) geralmente corresponde à grande área superficial e elevada capacidade de adsorção para moléculas pequenas, enquanto um grande volume de macroporos ($d > 50\text{nm}$) é usualmente relacionada à capacidade de adsorver grandes moléculas.

Pecci (2003) estudou sobre filtros de CA utilizando três tipos de água estudo: a) água tipo I (turbidez de 1,1 uT, cor aparente de 6 uH e pH de 6,6), b) água tipo II (turbidez de 1,1 uT, cor aparente de 5 uH e pH de 7,8 e NMP de Coliformes Totais variando de 10 a

2400/100L) e c) água tipo III (turbidez de 1,5 uT, cor aparente de 5 uH e pH de 7,9 e NMP de Coliformes Totais variando de 10 a 816/100L). O autor concluiu que o CAGIP analisado apresentou propriedades adsorventes, diminuição de valores de carbono orgânico total do efluente do filtro nos ensaios com as águas tipo I, tipo II e tipo III. O CAGIP apresentou propriedades desinfetantes, porém não satisfatórias para a completa desinfecção do efluente; observou o aparecimento do íon prata no efluente do filtro piloto em todos os ensaios realizados e verificou que a água do poço não continha prata. Para taxa volumétrica de $3982,43 \text{ L}_{\text{filtrado}}/\text{L}_{\text{carvão}}$, não cessaram as propriedades adsorventes do CAGIP, pois ocorreu diminuição de carbono orgânico total do efluente do filtro. Segundo o autor, a concentração de prata no efluente foi maior que o permitido pela norma brasileira em vigência na época do estudo pela Portaria nº 36/MS/GM, de 19 de janeiro de 1990 (0,05 mg/L) inviabilizando a utilização do carvão.

3.3.4 Usos e Características Gerais da Prata

Segundo Ohlweiler (1971), a prata é um metal nobre, branco, brilhante, de dureza intermediária entre cobre e o ouro e, depois do ouro, o mais dúctil dos metais. É o melhor condutor de calor e de eletricidade. Em contato com água contendo ar dissolvido, a prata dissolve-se em proporção diminuta segundo a equação:



O termo colóide refere-se a substâncias em estado de partículas ultrafinas que não se dissolvem, mas permanecem em suspensão dispersas num meio contínuo. Essas partículas ultrafinas são formadas por alguns átomos ou moléculas do material original, mas são tão pequenas que resultam invisíveis a olho nu. A solução coloidal de prata corretamente produzida, consta de três a cinco partes por milhão de partículas sub-microscópicas de prata,

mantidas em suspensão em água devido à carga elétrica que cada partícula possui. Na verdadeira prata coloidal, o tamanho das partículas varia de 0,005 a 0,0015 μm de diâmetro. A prata coloidal, por suas propriedades bactericidas, é usada com fins terapêuticos (DE SALVO, 2004).

No Canadá, Suíça e EUA, os médicos usam vários tipos de solução de prata para tratar uma variedade de infecções. Nos EUA, a prata é usada em cirurgias ósseas e em 70% dos centros de tratamento de queimaduras. Bioquímicos suíços estão estudando a capacidade da prata para interromper a divisão celular do HIV em vários estágios. Filtros de água a base de prata coloidal foram aprovados pela USEPA e pelo governo Suíço para uso em residências e escritórios. A prata está substituindo o cloro nas piscinas, porque não irrita os olhos. Companhias japonesas estão usando a prata para remover cianetos e óxidos nítricos do ar (DE SALVO, 2004).

Bell Jr (1991) relatou as características antibactericidas da prata usada em tratamento de água potável, utilizando dados disponíveis em populações de bactérias de efluentes, relacionando a ação bacteriostática da prata e pesquisa de efeito sobre a saúde. O autor relatou sobre os fatores ambientais que podem reduzir a ação antibactericida da prata, como: baixo pH, mais baixas temperaturas, altas concentrações de material mineral e fosfato na água. A ação germicida da prata é medida em horas.

Figueiredo (2007) relatou que nenhum organismo causador de doenças, seja micróbio, vírus ou fungo, poderá viver mais que alguns minutos em presença da prata, mesmo que de traços de prata metálica. Um antibiótico mata talvez um pouco mais do que meia dúzia de organismos patogênicos, enquanto a prata é capaz de matar 650 organismos, com a vantagem de não desenvolver linhagens resistentes. Lembrou também de experiências realizadas pelo Dr. Henry Crooks, em 1910 e por Alfred Searle, fundador da Searle Pharmaceuticals, em 1919, sobre a ação altamente germicida da prata coloidal em seres humanos, para uso interno,

oral ou hipodérmico, apresentando a vantagem de ser rapidamente fatal aos parasitas sem provocar qualquer efeito tóxico para as pessoas.

Os efeitos da exposição à qualquer substância perigosa como a prata, dependerá da dose, da duração, da exposição, das características pessoais e hábitos, e se outros produtos químicos estão presentes. A exposição a níveis elevados de prata por um longo período de tempo pode resultar em um estado denominado argyria, descoloração (azul-cinza) da pele e dos tecidos do organismo. A argyria é um efeito permanente, mas não foi comprovado como prejudicial para a saúde. A exposição a níveis elevados de prata no ar resultou em problemas respiratórios, irritação da garganta e pulmão, estômago e dores. Contato da prata com a pele pode causar leves reações alérgicas tais como erupção cutânea, inchaço, inflamação em algumas pessoas. Não estão disponíveis estudos sobre a prata causar câncer nas pessoas. A EPA não classifica a prata como cancerígena aos seres humanos (ATSDR, 1999).

O padrão de potabilidade atualmente em vigor, Portaria n° 518, de 25 de março de 2004, não faz menção à prata na água tratada. Entretanto, este parâmetro já esteve presente no padrão de potabilidade brasileiro na Portaria n° 36/MS/GM, de 19 de janeiro de 1990, portaria que vigorou de 1990 a 2000, como padrão de potabilidade no Brasil, com limite máximo permitido de 0,05 mg/L.

Piccione, *et al* (1966) relataram que o processo de fabricação da impregnação do carvão com prata foi impregnar carvão ativado com uma solução aquosa de nitrato de prata, evaporar a água e aquecer o produto a uma alta temperatura para converter o nitrato de prata em prata metálica. Esse procedimento tem a desvantagem que a solução de nitrato de prata aquosa é prematuramente reduzida pelo carvão com a separação de cristais de prata com o resultado de não haver uniformidade na impregnação do carvão ativado. Segundo os autores outra forma de impregnação da prata no carvão ativado, impedindo a redução prematura do nitrato de prata, foi alcançada tratando o carvão ativado com uma solução ácida de um sal de

prata contanto que o ácido seja um solvente para o sal de prata e que não haja o aparecimento de sais de prata insolúvel. O carvão ativado pode ser preparado com ácido ou, de acordo com a técnica presente referida, o agente ácido é adicionado simultaneamente com a solução de sal de prata. Não foi necessário adicionar grandes quantidades de ácido, no geral de 1 a 156 partes de nitrato de prata (base seca) foram usados por 100 partes de carvão ativado. A solução de nitrato de prata aquosa conteve quantidades amplamente variáveis de nitrato de prata de 5 a 900 g/L.

Um exemplo do preparo: 80 g de carvão ativado granular 8 x 30 (malha / rede) foi encharcada em uma solução fortemente ácida de nitrato de prata. A solução continha 150 mL de água, 22 g de nitrato de prata e 50 mL de ácido nítrico. A solução foi aquecida em 70 a 80° C em uma superfície quente por uma hora para evaporar a água até que o carvão estivesse molhado. Depois o carvão foi transferido para um frasco e aquecido a uma temperatura de 300° C sob um vácuo de 150 mmHg, em seguida o carvão seco impregnado foi aquecido a uma temperatura entre 450 a 500° C em uma atmosfera de nitrogênio por 15 minutos para formar prata metálica. O calor foi isolado e o carvão impregnado com prata metálica foi resfriado para temperatura ambiente em uma atmosfera de nitrogênio. O produto ficou com 6,5 % de prata por peso de carvão.

3.3.5 Filtros Comerciais Domiciliares de Carvão Ativado Impregnado com Prata

Atualmente os seguintes fabricantes de filtros domiciliares encontram-se no mercado: Europa, Casa dos Filtros, Hoken, Lorenzetti, Puragua, Purific, Latina, entre outros que não foram citados.

O modelo: SNTA - Sistema Natural de Tratamento de Água do fabricante de filtros Europa é mostrado na Figura 3.1.

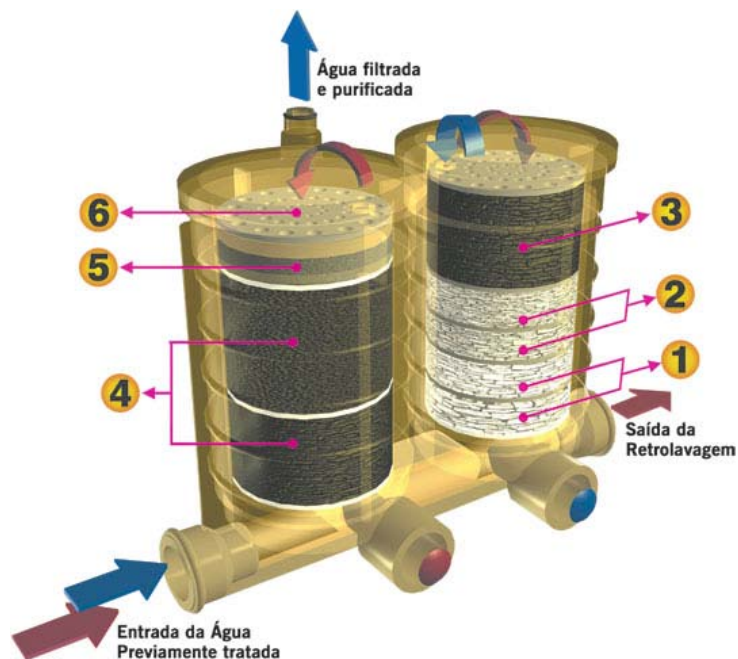


Figura 3.1 Esquema do filtro Europa, modelo SNTA

Fonte: EUROPA, 2007

Segundo o fabricante Europa, o sistema de funcionamento do filtro SNTA passa pelas seguintes etapas:

- a) Pré-Filtragem - camadas de dolomita II e I: onde a água passa por orifícios milimétricos de um disco e por duas camadas de dolomita, que auxilia na retenção de impurezas sólidas e libera cálcio e magnésio (combinados ou separados).
- b) Filtragem - camadas de quartzo II e I: feita através de cristais de quartzo, garantindo reter limo, lodo e outras impurezas em suspensão na água.
- c) Pré-Purificação - camada de carvão ativado III impregnado com prata: essa fase contém carvão ativado com granulometria III dando início à adsorção do cloro e redução de substâncias orgânicas e inorgânicas.
- d) Camadas de carvão ativado II e I impregnado com prata: O CA em granulometria III torna-se mais atuante na adsorção do cloro, odores e sabores. Aumentando a eficácia na redução das substâncias, orgânicas, inorgânicas e turbidez.

- e) Carvão ativado extra-fino impregnado com prata: nessa fase a conclui a adsorção do cloro e como nos estágios anteriores c e d, o carvão ativado inibe a reprodução de microrganismos.
- f) Disco microtexturizado: age como um retentor de eventuais resíduos.
- g) Retrolavagem: sistema de limpeza interna dos elementos filtrantes por inversão do fluxo de água. Recomenda fazer a retrolavagem a cada 7 dias.

A vida útil do elemento filtrante do modelo SNTA, recomendada pelo fabricante é de 6000 L ou dois anos, o que vier a vencer primeiro. Nos casos onde o consumo de água seja baixo ou descontinuado, sendo menos que 4 litros/dia, prevalece o prazo de dois anos. Este dado pode variar de acordo com a qualidade da água que abastece o produto.

O fabricante CASA DOS FILTROS apresenta o purificador modelo Soft Everest FLAT com o seguinte procedimento: a água passa por orifícios de dupla filtração com elemento filtrante de polipropileno (*Melt Blown*) para reter impurezas maiores que 5 µm, com carvão ativado impregnado com prata para a redução de cloro, odor e sabor, possuindo certificação do INMETRO.

A vida útil do elemento filtrante para o modelo Soft Everest FLAT, recomendada pelo fabricante é de 4000 L.

O fabricante Hoken apresenta o purificador modelo Multiprocessador 1500 com sistema de funcionamento envolvendo dois estágios de filtração:

- a) filtração mecânica com a utilização de um cartucho de polipropileno com microporos garantindo sua eficiência;
- b) remoção por adsorção química.

Define a durabilidade do cartucho de polipropileno (pré-filtração) variando em função do índice de turbidez, sedimentos presentes na água processada pelo aparelho. A durabilidade varia em função da concentração de cloro livre presente na água tratada variando de 0,1 a 4 ppm, conforme análise feita pelo fabricante.

A vida útil do elemento filtrante, recomendada pelo fabricante é em torno de 3000 L ou 6 meses, para o modelo Multiprocessador 1500.

O fabricante Lorenzetti apresenta o purificador de água modelo Naturalis com duplo processo com sistema de filtração que possui duas câmaras de tratamento: processo *Melt Blown* e processo de Purificação dividido em seis etapas:

- a) 1ª Etapa: chamada de microretenção obtida através do processo *Melt Blown* (polipropileno compactado) retendo partículas em suspensão;
- b) 2ª Etapa: chamada *mix* de minerais que contém Cálcio e Potássio;
- c) 3ª Etapa: fase intermediária de retenção de partículas presentes na água.
- d) 4ª Etapa: distribuição uniforme da água pela câmara e retenção de partículas.
- e) 5ª Etapa: carvão ativado impregnado com prata para eliminar o excesso do cloro, metais pesados, gosto, odor e controle do nível microbiológico.
- f) 6ª Etapa - Retenção de partículas.

A Lorenzetti apresenta o purificador de água no modelo: Naturalis com duplo processo de filtração como mostra Figura 3.2.

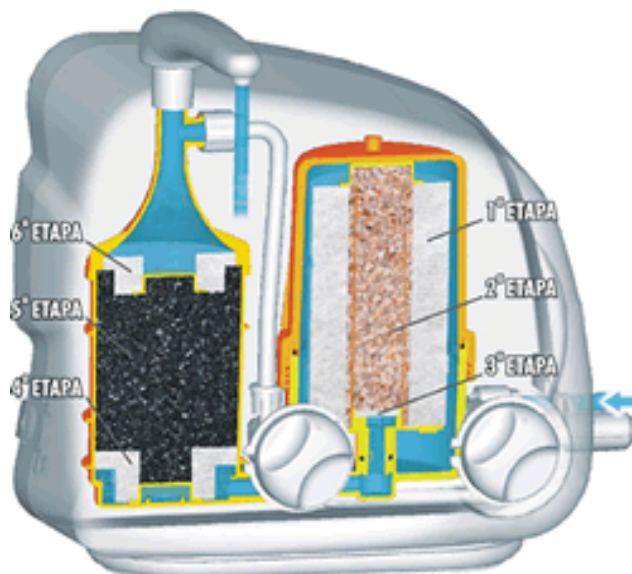


Figura 3.2 Esquema do filtro Lorenzetti, modelo: Purificador de água Naturalis
Fonte: LORENZETT, 2007

O fabricante apresenta os seguintes dados técnicos: conforme ensaio classificatório, reduzir cloro livre (classe C-I - acima de 75%); reter de partículas (classe P-III - ≥ 5 a $< 15 \mu\text{m}$); vazão máxima recomendada 0,8 L/min e vida útil média do elemento filtrante recomendada é de 6000 L ou de no máximo um ano.

O fabricante Purágua apresenta o purificador de água no modelo osmose reversa no modelo RO-4/ERP como mostra a Figura 3.3.



Figura 3.3 Esquema do filtro Purágua, modelo RO-4ERP
Fonte: PURAGUA, 2007

O fabricante apresenta o modelo RO (osmose reversa) de filtração por carvão ativado para eliminar cloro, produtos químicos, odor e uma membrana semi-permeável para reduzir outros contaminantes como sódio, chumbo, nitratos, cloretos, entre outros. O sistema osmose reversa é indicado pelo fabricante para remover os sólidos totais dissolvidos, superiores a 300-400 ppm. Etapas do sistema de filtração:

- a) Filtro de sedimentação de 10 µm;
- b) Filtro MatriKX CTO para remover cloro, produtos químicos e proteger a membrana de osmose inversa;
- c) Membrana RO FILMTEC TW30-1812-50 para os sólidos dissolvidos que são impedidos de passar e expelidos através do tubo de descarga.
- d) Filtro CAG para remover gosto, odor e contaminante orgânico que possa ter passado pelos filtros nos estágios anteriores.

A vida útil do elemento filtrante, modelo RO – 4/ERP, recomendada pelo fabricante é de 3500 L ou para um consumo diário de 5 L/dia, 10 L/dia ou 20 L/dia, trocar o refil respectivamente após 24 meses, 12 meses ou 6 meses.

O fabricante Purific apresenta o purificador de água no modelo Refil Puricell com as seguintes etapas de funcionamento do filtro:

- a) Quartzo: reter a matéria orgânica presente na água e diminuir a turbidez;
- b) Placa de retenção eletrocinética: reter os microrganismos presentes na água;
- c) Resina termoplástica: reter micropartículas presentes na água;
- d) Carvão ativado com prata: remover o cloro, trihalometanos, odor e sabor presentes na água e
- e) Puricell: diminuir a turbidez da água, função bactericida, regular o pH da água, reduzir metais pesados.

A vida útil do elemento filtrante, modelo Puricell, recomendada pelo fabricante é de 400 L ou a cada 4 meses.

O fabricante Latina apresenta no mercado uma unidade de purificação com o modelo PAHC e PA 4.0, como mostra a Figura 3.4.

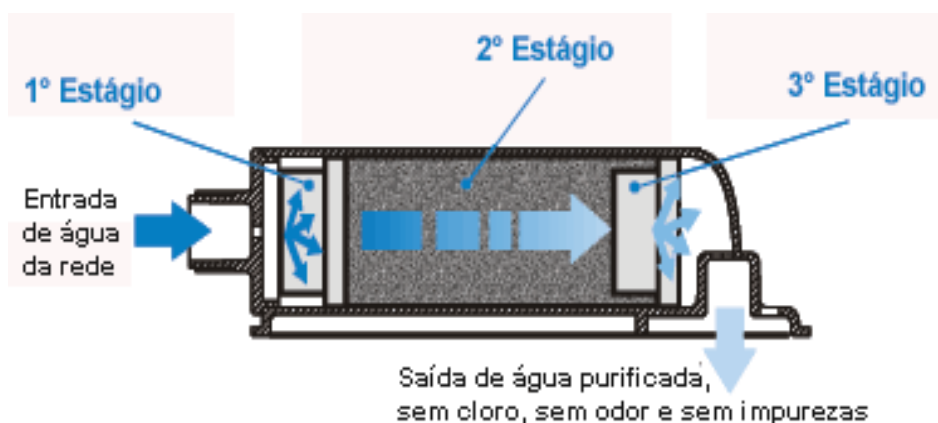


Figura 3.4 Esquema do filtro Latina, modelo PAHC e PA 4.0

Fonte: LATINA ELETRODOMÉSTICOS S/A

O sistema de funcionamento utilizado foi para uma água pré-tratada considerando 3 estágios de filtração:

- a) 1º estágio de filtração mecânica: através de elemento de Polipropileno *Melt Blow* que retém partículas provenientes das tubulações e presentes na água. O processo *Melt Blow* permite obter elementos filtrantes a partir de finas camadas de filamentos de polipropileno (plástico) até se atingir a porosidade necessária;
- b) 2º estágio de adsorção através do Carvão Ativado com Prata: para reduzir o teor de cloro, eliminar odor e não permitir a proliferação de bactérias e outros microrganismos e
- c) 3º estágio de super filtração mecânica: com elemento de Polipropileno *Melt Blow* com poros de 5 μm para realizar a filtração final da água retendo partículas sólidas que não foram retiradas nos estágios anteriores.

A vida útil do elemento filtrante, modelo PAHC E PA 4.0, recomendada pelo fabricante é de 3500 L.

3.4 Subprodutos Orgânicos Halogenados

3.4.1 Principais Características e Formação

Em 1974, os pesquisadores Rook (1976) e Bellar (1976) descobriram que a reação do cloro com determinados compostos orgânicos naturais pode formar SOH.

Os principais SOH que podem ser encontrados em água, são: trialometanos (clorofórmio, bromodichlorometano, dibromoclorometano, bromofórmio); ácidos haloacéticos (ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, ácido dibromoacético); haloacetoneitrilas (dicloroacetoneitrila, bromocloroacetoneitrila, dibromoacetoneitrila, tricloroacetoneitrila); haloacetonas (dicloropropanona, tricloropropanona); halofenóis (clorofenol, diclorofenol, triclorofenol); cloropicrina; cloro hidrato; cloreto cianogênico; N-organocloraminas; MX [3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona].

Os trialometanos são compostos formados por um átomo de carbono, um de hidrogênio e três de halogênio (cloro, bromo e iodo). Quando se faz referência aos TAM, na realidade estão sendo mencionados os quatro compostos citados: clorofórmio, bromodichlorometano, dibromoclorometano, bromofórmio. O TAM mais comumente detectável é o clorofórmio, conhecido por seu nome formal de triclorometano (CHCl_3) e é detectado como o mais freqüente composto orgânico volátil. Na Figura 3.5 está apresentada a fórmula estrutural do clorofórmio.

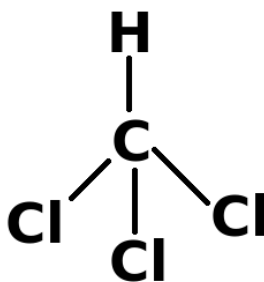


Figura 3.5 Fórmula estrutural do triclorometano (clorofórmio) CHCl_3

O cloro livre tem sido inadvertidamente usado em muitas ETA para promover a pré-oxidação de substâncias húmicas, o que tem causado a formação de subprodutos halogenados, tóxicos ao ser humano.

O processo de oxidações envolve troca de elétrons entre espécies químicas com mudança do estado de oxidação (valência) das espécies envolvidas. Como uma espécie perde elétrons ou é oxidada e outra ganha elétrons ou é reduzida. Esse processo é comumente denominado de oxirredução (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Os principais oxidantes em tratamento de água, além da inativação de microrganismos, são para: oxidar ferro e manganês; prevenir o crescimento e manter a estabilidade biológica nos sistemas de reservação e distribuição de água; remover sabor e odor pela oxidação química; melhorar a eficiência de coagulação e filtração; prevenir o crescimento de algas em decantadores e filtros; remover cor e minimizar a formação de subprodutos da desinfecção dependendo do oxidante.

Os oxidantes mais utilizados no tratamento de água de abastecimento são: dióxido de cloro, permanganato de potássio e ozônio combinado ou não com peróxido de hidrogênio, além do cloro.

Emmert *et al.* (2005) citaram que o cloro é o processo de desinfecção mais utilizado nos Estados Unidos, aplicado na forma de cloro gasoso, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, sendo um desinfetante de água seguro e comercialmente econômico.

Ferreira Filho *et al.* (2006) estudaram a avaliação da aplicabilidade do dióxido de cloro no tratamento de águas de abastecimento e observaram que quando aplicado o dióxido de cloro como agente pré-oxidante, em todos os ensaios executados, os valores de concentração de TAM obtidos foram inferiores a 7 µg/L, sendo que, em muitos deles, os valores obtidos estavam abaixo do limite de detecção do método (5 µg/L). No entanto, com o aumento da dosagem de dióxido de cloro aplicado, observou-se o aumento da concentração

de íon clorito em valores superiores a 0,2 mg ClO_2^-/L , o que reforça a necessidade de um controle rigoroso da sua concentração aplicada, a fim de que a formação de subprodutos seja controlada.

Paschoalato (2005) estudou sobre o efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas, onde avaliou a formação de subprodutos halogenados, principalmente quando se emprega a pré-oxidação com cloro. Nas ETA, a utilização da etapa de oxidação da água bruta com cloro contribui para formação desses subprodutos. A pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial de formação de vinte e dois subprodutos com a utilização dos seguintes pré-oxidantes: cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio. O potencial de formação de subprodutos foi simulado em uma água preparada com adição de substâncias húmicas extraídas de solo turfoso, por meio do uso da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração. Os subprodutos foram quantificados por cromatografia gasosa com detetor de captura de elétrons. Os resultados obtidos mostraram que o uso de pré-oxidante alternativo, tais como: permanganato de potássio; dióxido de cloro; peróxido de hidrogênio; ozônio e peroxônio, associados à coagulação, filtração e pós-cloração formam quantidades mínimas de subprodutos.

Liang e Singer (2003) estudaram os fatores que influenciam na formação e distribuição dos ácidos haloacéticos e trialometanos em água tratada. Avaliaram, sob controle de condições de cloração, as influências na formação e distribuição de nove ácidos haloacéticos e quatro trialometanos em água potável. Os resultados mostraram que o aumento de pH 6 para pH 8 aumentaram a formação de trialometanos. As espécies contendo bromo formaram uma maior proporção de trialometano que ácidos haloacéticos.

Emmert *et al.* (2005), publicaram trabalho sobre trialometanos e ácidos haloacéticos em sistemas de distribuição relatando sobre o monitoramento de métodos de medição

computadorizados, que irá melhorar a compreensão de variações em TAM e AHA em estações de tratamento de água potável, para melhor entendimento de picos. Os métodos analíticos foram necessários no estudo para se obter dados de monitoramento. Os métodos examinados incluem métodos USEPA 502.2, 524.2, 551 e 551.1 para trihalometanos e 552, 552.1, 552.2 e 552.3 para ácidos haloacéticos.

Arruda e Jardim (2007), em pesquisa realizada com água subterrânea contaminada com compostos organoclorados com amostras de água coletadas em um poço de monitoramento instalado na Usina Química de Cubatão da Rhodia, observaram nos resultados que o tratamento foi eficiente para a maioria dos compostos, em torno de 50 µg/L, exceto para o clorofórmio, tetracloreto de carbono e tricloroetileno, que foi em torno 1000 µg/L. Durante os ensaios, os autores observaram um aumento de pH, em termos de degradação, o único composto que resistiu à redução foi o clorofórmio. No teste oxidativo simples para redução dos compostos que não atingiram o objetivo frente aos padrões do CONAMA foram encontrados: tetracloroetileno e o clorofórmio. Uma grande parte dos compostos organoclorados, sob o aspecto cinético, foram dificilmente destruídos no sistema oxidativo.

Em pesquisa utilizando várias matérias-primas para a fabricação do carvão ativado como: carvalho (*Q. phillyraeoides*), bambu (*P. pubescens*), casca de coco (*C. nucifera*) e cedro japonês (*C. japonica*), foi observado que o carvão com capacidade de adsorção de número de iodo em torno de 760 mgI₂/g demonstrou a maior capacidade de adsorção de clorofórmio, independente da matéria-prima utilizada (ABE *et al.*, 2001).

Uchida *et al.* (1999), estudaram sobre o íon de ferro que existe na água de torneira, devido à dissolução de ferro na água encanada. Foi comparada a adsorção competitiva do clorofórmio e do íon de ferro em carvão ativado e observaram que a quantidade de clorofórmio adsorvida para carvão ativado na mistura binária foi maior.

Ashley *et al.* (2005) investigaram que faltam métodos exatos para quantificar a exposição do clorofórmio em relação ao tempo nas atividades de uso de água doméstico causando aumento nas concentrações de trialometanos, entre elas: lavar pratos, tomar banho e lavar as mãos.

Hamester *et al.* (2005), analisaram o potencial de formação de trialometanos durante a cloração e o comportamento apresentado entre os diferentes tipos de cloração pela sazonalidade na formação desses subprodutos. Os meses de coleta mostraram diferença significativa na formação SOH, havendo maior formação de trialometanos nos meses de primavera ao verão, com maior concentração no mês de janeiro.

3.4.2 Aspectos Toxicológicos

Acredita-se que existe uma forte relação entre o câncer de bexiga, cólon e reto e a ingestão de água tratada com a presença de trialometanos (USEPA, 1998). Nos seres humanos, os trialometanos são rapidamente absorvidos através da pele e trato gastrointestinal.

Não há evidência de que a exposição a longo prazo para baixos níveis de TAM causem qualquer efeito prejudicial nas pessoas. Estudos em animais indicam que a ingestão de grandes quantidades de TAM pode causar dano ao fígado, rim e sistema nervoso central. Os efeitos no sistema nervoso central aparecem rapidamente depois da exposição a altas doses e incluem insônia e falta de coordenação. Há evidência que a ingestão de grandes quantidades de TAM causa câncer de fígado, rim e de intestino em animais de experiência (cobaias). A EPA define que três TAM são classificados como prováveis cancerígenos humanos, como: clorofórmio, bromofórmio e bromodiclorometano (TRIPATHI, 2001).

Tominaga e Antonio Filho (1999) pesquisaram sobre os compostos orgânicos halogenados derivados de hidrocarbonetos denominados de trialometanos. Muitos deles, reconhecidamente carcinogênicos para diferentes espécies animais, podem ser encontrados

freqüentemente em águas tratadas e enviados à população urbana. Assim, descrevem sua formação, fontes de exposição humana bem como os aspectos toxicológicos de maior importância: disposição cinética e espectro dos efeitos toxicológicos (carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos) decorrentes de exposições a longo prazo e baixas concentrações. Níveis seguros de exposição propostos foram também fornecidos.

Na exposição humana por inalação, 60 - 80% de toda a quantidade de clorofórmio inalada é absorvida. A exposição a esse composto, em um ambiente contendo 13,2 - 31,8g de CHCl_3/m^3 de ar, durante 3 a 10 min., resultou numa absorção de 73%. O clorofórmio pode também ser absorvido pela pele. Em estudo para se verificar a contribuição relativa da absorção dérmica e pulmonar, durante um banho de ducha, foi constatado que ambos os tipos de absorção são equivalentes. O clorofórmio absorvido entra rapidamente na corrente sanguínea e é transportado para os tecidos, após sofrer efeito de primeira passagem. Devido à sua predominante lipossolubilidade, acumula-se em tecidos com alto teor lipídico, como o tecido adiposo, fígado e rins (TOMINAGA e ANTONIO FILHO, 1999).

Para *World Health Organization* (1994), o clorofórmio parece ser capaz de atravessar a barreira placentária, uma vez que já foi detectado no cordão umbilical em concentrações maiores que no sangue materno. No leite materno foi identificado, mas não quantificado, em amostras coletadas de 49 mulheres vivendo em áreas industriais em cidades da Pensylvania, New Jersey e Lousiana, nos Estados Unidos.

Os efeitos na saúde que os SOH causam são avaliados através de estudos epidemiológicos e toxicológicos em animais de laboratório. A USEPA (1999) considerou estudos epidemiológicos e estudos realizados em animais que poderiam ter grandes evidências de carcinogenicidade no ser humano. A Tabela 3.4 apresenta uma relação de vários subprodutos e sua classificação de câncer.

Tabela 3.4 Lista de informação de saúde para subprodutos da desinfecção USEPA (1999)

Câncer – Classificação	Subproduto
B1	Formoldeido
B2	Clorofórmio
	Bromodiclorometano
	Bromofórmio,
	Ácido Dicloroacético
	2,4,6-Triclorofenol,
C	Dibromoclorometano
	Ácido Tricloroacético
	Dicloroacetoneitrila
	Dibromoacetoneitrila
	Cloro Hidrato
D	2-Clorofenol
	2,4-Diclorofenol
-	Ácido Monocloroacético
	Bromocloroacetoneitrila
	Tricloroacetoneitrila
	1,1-Dicloropropanona
	1,1,1-Tricloropropanona
	Cloropicrina
	Cloreto Cianogênico
Nota:	Grupo B, provável carcinogenicidade humana: B1-Evidência limitada em estudos epidemiológicos e B2-Evidência suficiente por estudos com animais. Grupo C, possível carcinogenicidade humana: Evidência limitada em estudos realizados em animais. Grupo D, não classificado: inadequado para o ser humano e evidência de carcinogenicidade em animal.

O clorofórmio é levado rapidamente ao organismo e pode ser medido ao inalar, pela urina, sangue, e outros tecidos, mas não existe método confiável para determinar o nível de exposição, porque o clorofórmio pode ser formado no organismo após exposição a outras substâncias. Os níveis encontrados em testes nem sempre podem ser equiparados apenas ao clorofórmio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos itens a seguir são apresentados a metodologia, os produtos químicos e os equipamentos empregados na realização deste estudo.

4.1 Fluxograma

Na Figura 4.1 encontra-se o fluxograma da parte experimental desta pesquisa.

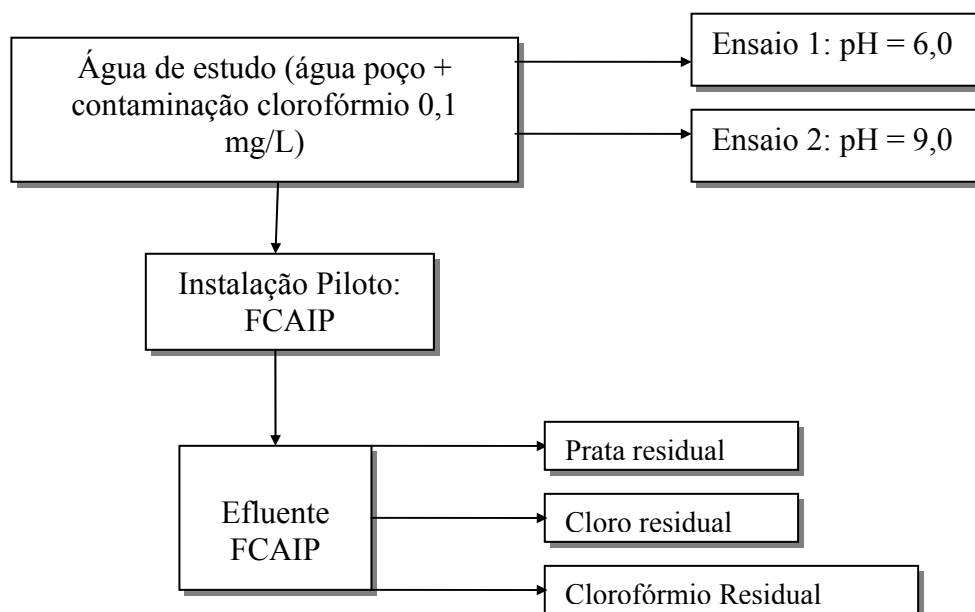


Figura 4.1 Fluxograma dos Experimentos

4.2 Equipamentos e Produtos Químicos

Os produtos químicos utilizados neste estudo foram:

- Hidróxido de sódio PA: para ajustar o pH da água de estudo.
- Ácido sulfúrico PA: para ajustar o pH da água de estudo.
- Clorofórmio PA: para contaminação da água de estudo.

Os métodos analíticos realizados de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). Foram utilizados os seguintes equipamentos para realização do estudo de pesquisa:

- a) Potenciômetro, da marca ORION, modelo 230: utilizado para leitura do pH (foto da Figura 4.2).



Figura 4.2 Potenciômetro

- b) Espectrofotômetro marca HACH, modelo RD 2500: utilizado para leitura da cor (foto da Figura 4.3).



Figura 4.3 Espectrofotômetro

- c) Espectrofotômetro de Absorção Atômica, da marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 700: utilizado para leitura da concentração de prata (foto da Figura 4.4).



Figura 4.4 Espectrofotômetro de Absorção Atômica

- d) Turbidímetro da HACH, modelo 2100 P: utilizado para leitura da turbidez (foto da Figura 4.5).



Figura 4.5 Turbidímetro da HACH, modelo 2100 P

- e) Cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons Varian 3600 CX: para quantificação de clorofórmio pelo método USEPA 551.1 (foto da Figura 4.6).



Figura 4.6 Cromatógrafo

- f) Espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR/2000: utilizado para determinação do cloro residual (foto da Figura 4.7).



Figura 4.7 Espectrofotômetro DR 2000 HACH

Na Tabela 4.1 é apresentado um resumo dos parâmetros, equipamentos e métodos utilizados.

Tabela 4.1 Parâmetros, equipamentos e métodos de análise

Parâmetro	Equipamento	Método
Ph	pHmetro	Potenciométrico
Turbidez	Turbidímetro	Nefelométrico
Cor Aparente	Espectrofotômetro DR 2500	Espectrofotométrico
Cloro residual	Espectrofotômetro DR 2000	Espectrofotométrico DPD
Prata	Espectrofotômetro de absorção atômica	Espectrofotométrico de absorção atômica com chama ar-acetileno
Clorofórmio	Cromatógrafo a gás com detetor de captura de elétrons	USEPA 551.1 Cromatografia a gás

4.3 Instalação Piloto

Para a realização dos ensaios foi montada uma instalação piloto, conforme mostrado no esquema da Figura 4.8 e Figura 4.9. A instalação é composta por um reservatório com capacidade de armazenamento de 1500 L da água de estudo, uma bomba dosadora (PROMinent, vazão máxima de 14,81 L/h e altura manométrica máxima de 60 mca) para recalque da água de estudo, um cavalete metálico para sustentação do FCAIP, um damper para regularização da vazão de recalque e um FCAIP Latina.

Os ensaios 1 e 2 foram realizados com a vazão de 14 L/h. Este valor de vazão foi fixado com base nas informações do fabricante sobre a capacidade máxima de produção de água gelada no produto Latina do qual o FCAIP faz parte.

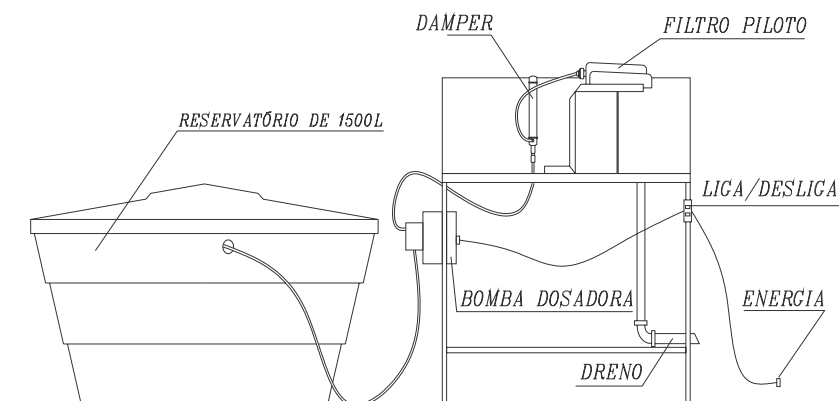


Figura 4.8 Desenho esquemático da instalação piloto do FCAIP



Figura 4.9 Instalação piloto para realização dos ensaios com o FCAIP

Os estudos foram realizados com o filtro domiciliar de carvão ativado impregnado com prata (FCAIP) da Latina Eletrodomésticos, conforme esquema da Figura 4.10 e foto da Figura 4.11.



Figura 4.10 Purificador Latina

Fonte: site www.latina.com.br (2006)



Figura 4.11 FCAIP na instalação piloto.

Segundo o fabricante, o FCAIP possui 3 estágios de tratamento:

- a) 1º Estágio - Filtração mecânica através de elemento de Polipropileno *Melt Blow*. O processo *Melt Blow* permite obter elementos filtrantes a partir da deposição de finas camadas de filamentos de polipropileno (plástico) até se atingir a porosidade necessária.
- b) 2º Estágio - Filtração através de Carvão Ativado com Prata Coloidal, que reduz o teor de cloro, além de eliminar odores e não permitir a proliferação de bactérias e outros microrganismos.

- c) 3º Estágio – Super-filtração mecânica com elemento de Polipropileno *Melt Blow* com poros de 5 µm para realizar a filtração final da água, retendo partículas sólidas que não foram retiradas nos estágios anteriores.

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 são apresentados os resultados dos ensaios obrigatórios e classificatórios da NBR 14908 do FCAIP Latina.

Tabela 4.2 Características do FCAIP em estudo para ensaio obrigatório

Ensaio Obrigatório da NBR-14908	
Pressão hidrostática	Aprovado
Fadiga	Aprovado
Controle de nível microbiológico	Aprovado
Determinação e Extraíveis	Aprovado

Fonte: site www.latina.com.br (2006)

Tabela 4.3 Características do FCAIP em estudo para ensaio classificatório

Ensaio Classificatório da NBR-14908	
Retenção de partículas	P-III (≥ 5 a <15 µm) Aprovado
Redução de cloro livre	C-I (≥ 75%) Aprovado

Fonte: site www.latina.com.br (2006)

As águas de estudo foram armazenadas em um reservatório de plástico com capacidade para 1500 L com tampa para minimizar que houvesse a volatilização do clorofórmio.

Para os dois Ensaio foram utilizados um volume de aproximadamente 3500 L de água contaminada com clorofórmio, maior que o volume de 3000 L de água recomendado pelo fabricante para cada troca de filtro, para testar a capacidade de adsorção do FCAIP no período de uso. Neste sentido, a caixa de alimentação de 1500 L foi continuamente alimentada até que aproximadamente 3500 L de água passassem pelo FCAIP.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as características do carvão ativado presente no FCAIP Latina.

Tabela 4.4 Características do carvão ativado do FCAIP Latina

Especificação	Unidade	Valores
Massa	G	100,0
N.º de Iodo	mgI ₂ /g	901
Massa específica aparente	g/L	480
Diâmetro médio	mm	0,56
Diâmetro efetivo	mm	0,35
Coefficiente de uniformidade		1,68
Prata	%	0,12
Ph	-	7,25
Dureza	%	96
Teor de Cinzas	%	6,70

Fonte: www.latina.com.br (2008)

4.4 Caracterização do Carvão Ativado Impregnado com Prata

As fotos mostradas nas Figuras 4.12, 4.13, 4.14, e 4.15 apresentam o carvão impregnado com prata em várias escalas: 500 µm, 100 µm, 20 µm, e 10 µm.

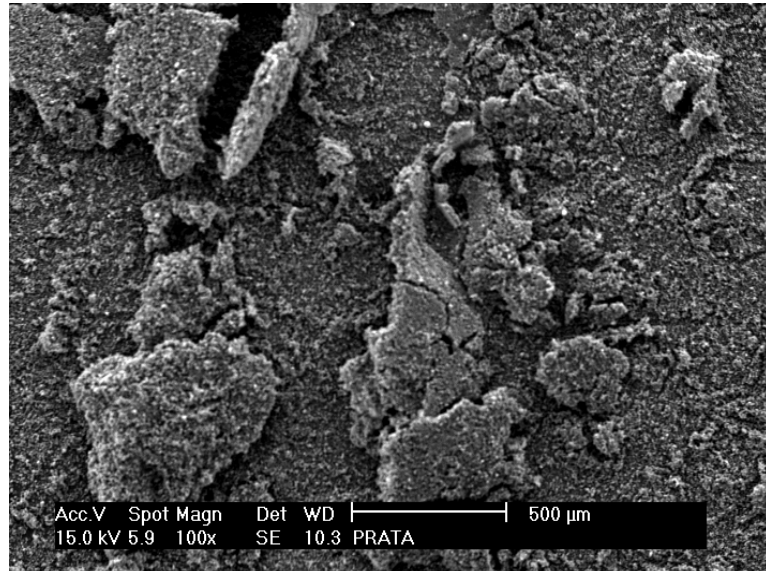


Figura 4.12 Prata impregnada no carvão – escala de 500 μm

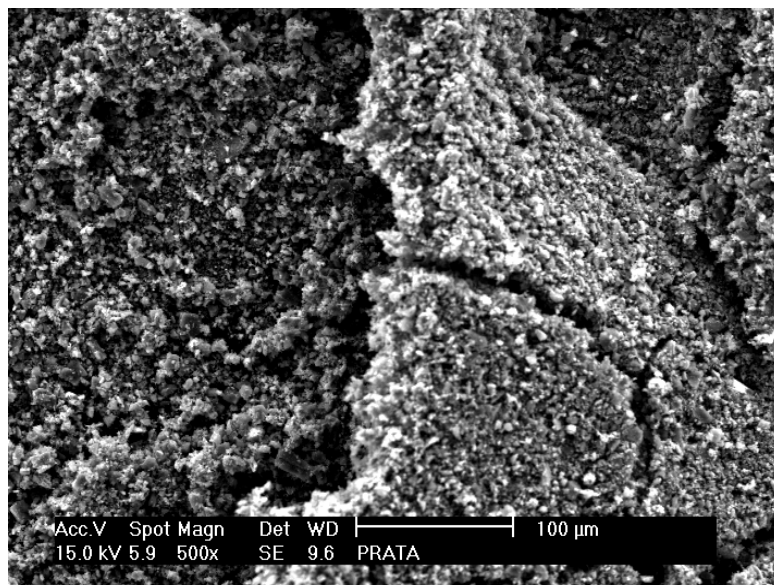


Figura 4.13 Prata impregnada no carvão – escala de 100 μm

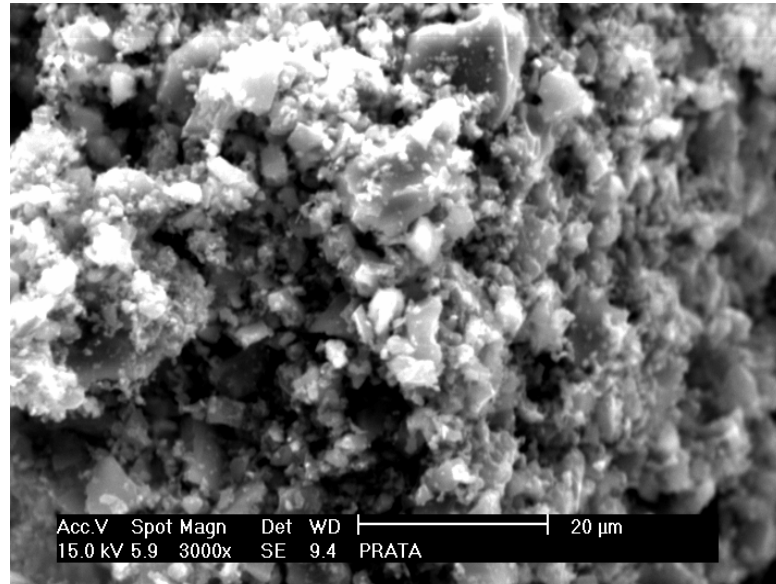


Figura 4.14 Prata impregnada no carvão – escala de 20 μm

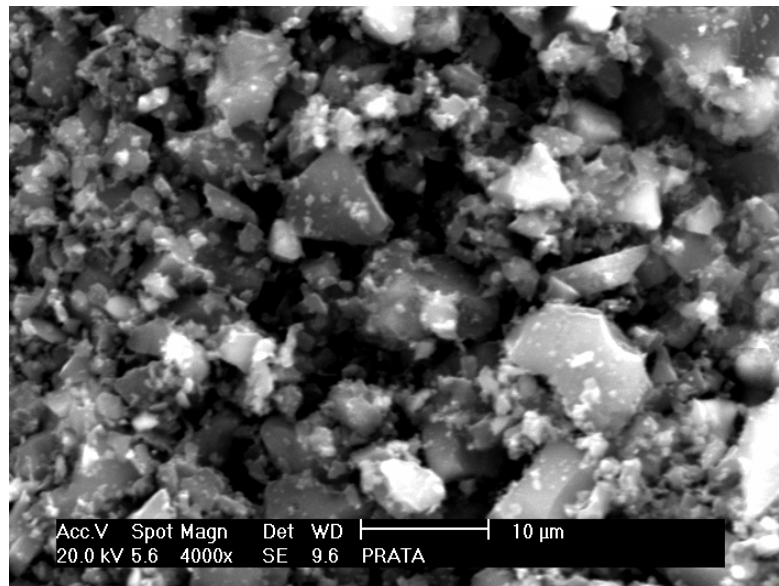


Figura 4.15 Prata impregnada no carvão – escala de 10 μm

O carvão ativado do FCAIP foi caracterizado conforme parâmetros e normas da Tabela 4.5. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análises Químicas da UNAERP.

Tabela 4.5 Normas utilizadas para caracterização do carvão ativado impregnado com prata.

Norma	Sigla
Determinação do número de iodo.	ABNT MB 3410
Determinação da umidade e pH	ABNT MB 3414
Índice de Azul de Metileno (norma japonesa JIS)	JIS K-1474 (1991)

Adicionalmente, foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR o ensaio para determinação da massa específica real do carvão.

Os procedimentos para os ensaios realizados na avaliação do carvão foram:

a) Massa Específica Real

As amostras foram secas em estufa a 100°C. Uma parte da amostra foi pesada em balança de precisão, e feita a determinação da densidade real utilizando um picnômetro a hélio da marca Micromeritics USA. A moagem e a determinação da densidade real foram efetuadas no laboratório de cerâmica do Departamento de Ciências dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

b) Umidade e pH

Para determinação da umidade foi utilizado um analisador de umidade da marca Sartorius modelo Ud ha. Foi adicionada uma quantidade de carvão suficiente para cobrir uniformemente o prato receptor de amostra. A amostra foi então mantida a 110 °C até estabilização do resultado da porcentagem em massa de umidade.

As medidas de pH utilizaram um potenciômetro digital marca Analion com eletrodo de vidro combinado. Determinou-se o pH (inicial 6,20) da água milliQ, adicionou-se 2 g do carvão e manteve-se a suspensão sob agitação a 100 rpm por 48 horas em um *Shaker* Tecnal modelo TE420. Em seguida a mistura foi filtrada em um filtro de papel 0,45 μm e determinou-se o pH (final 7,46) no filtrado. As análises foram realizadas em triplicata.

c) Número de Iodo

Em um frasco de Erlenmeyer com boca esmerilhada de 250 mL, previamente seco a aproximadamente 130 °C por 30 min, foi colocado uma massa de 1,0 g de carvão pesada com precisão de 0,1 mg. Foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico a 20% e o sistema foi agitado. A suspensão formada foi aquecida numa chapa de aquecimento a aproximadamente 150 °C e deixada por 30 s em ebulição. Posteriormente, foi retirada e resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, com uma pipeta volumétrica, foram adicionados 100 mL de solução de iodo a 0,1 N. A solução obtida foi agitada vigorosamente durante 30 s. Imediatamente após agitação, a amostra foi filtrada por gravidade em funil de vidro, com papel de filtro qualitativo (18,5 cm) para um béquer de 100 mL, desprezando-se os primeiros 20 mL. O volume de 50 mL do filtrado, com auxílio de uma pipeta, foi transferido para um béquer de 250 mL e titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até obtenção de coloração levemente amarelada. Então, foram adicionados 2 mL de solução indicadora de amido 0,5 % e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto foi anotado em mL (V_a).

O número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado foi calculado pela equação a seguir:

$$\frac{X}{M} = \frac{(A - (2,2 \times B \times V_a))}{P} \quad (4.1)$$

onde:

X/M: índice de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

A: normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

B: normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

V_a: volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação, em mL;

P: massa da amostra de carvão ativado pulverizado em g.

O cálculo da normalidade do filtrado residual é obtido pela equação

$$C = \frac{(N_2 \times V_a)}{50} \quad (4.2)$$

onde:

C: normalidade do filtrado residual;

N₂: normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução;

V_a: volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação, em mL.

Encontrado o valor da normalidade do filtrado residual, foi determinado o seu valor de correção para a obtenção do índice de iodo real. Este procedimento foi efetuado utilizando a tabela de correção da norma ABNT-3410, juntamente com a equação:

$$I = \frac{X}{M} \times D \quad (4.3)$$

onde:

X/M: índice de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado. (Valor encontrado através da equação);

D: fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na tabela da ABNT-3410.

d) Índice de Azul de Metileno

As determinações do índice de azul de metileno (IAM) foram realizadas segundo a norma JIS K 1474 da Japanese Industrial Standards. Inicialmente, secou-se 1,0 g de azul de metileno em estufa com temperatura regulada a 110 °C durante um período de 4 horas. Resfriou-se essa massa em um dessecador com sílica gel à temperatura ambiente. Pesou-se a massa de azul de metileno e para a obtenção da porcentagem de umidade utilizou-se a equação a seguir:

$$S' = S \times \frac{1}{100 - W} \times 100 \quad (4.4)$$

onde:

S': massa inicial;

S: massa após secagem;

W % de umidade.

Foi preparada uma solução de trabalho com 1,2 g de azul de metileno dissolvida em um volume final de um litro com solução tampão fosfato.

Para a construção da curva de calibração padrão para azul de metileno foi preparada uma solução estoque com concentração de 24 mg/L com tampão de fosfato. Em seguida, foram feitas as diluições apresentadas na Tabela 4.6 usando como solvente a solução tampão Fosfato.

Tabela 4.6 Diluição da solução estoque

Volume solução Estoque mL	Volume Final mL	Concentração de IAM mg/L
1	100	0,24
2	100	0,48
4	100	0,96
5	100	1,20
10	100	2,40

Leu-se a absorbância em 665 nm no DR 2000 pelo método 969. Foram pesadas, com precisão de 0,1 mg, as seguintes massas de carvão ativado: 0,10 g, 0,12 g, 0,14 g, 0,16 g, 0,18 g, 0,20 g, 0,22g, 0,24 g, 0,26 g, 0,28 g e 0,30g. Cada uma das massas foi transferida para um frasco com tampa e em cada uma foram adicionados 25 mL da solução de trabalho de azul de metileno (1200 mg/L). As misturas foram agitadas em *Shaker* por 30 minutos a 160 rpm. Após a agitação, as mesmas foram filtradas em filtro Whatmam de 0,45 μ m. Os filtrados foram transferidos para cubetas de vidro com 1 cm de caminho óptico e lidas as absorbâncias em 665 nm. Utilizando a curva de calibração, foram determinadas as concentrações finais de IAM em cada frasco. Para o cálculo do azul de metileno adsorvido foi utilizada a equação a seguir:

$$Q = \frac{(1200 - C) \times 25}{1000 - S} \quad (4.5)$$

onde:

- Q: azul de metileno adsorvido em mL/g;
C: concentração final de azul de metileno (mg/L) calculado pela curva;
S: massa do carvão (g);
1200: concentração de azul de metileno inicial (mg/L);
25/1000: volume de azul de metileno em litro.

Determinado o azul de metileno adsorvido, foi construída a isoterma para o azul de metileno em um gráfico contendo a concentração de azul de metileno final em relação ao azul de metileno adsorvido.

O índice de azul de metileno considerado foi calculado na concentração remanescente de 0,24 mg/L através da equação:

$$M = \frac{Q}{1,2} \quad (4.6)$$

onde:

- M: índice de azul de metileno (mL/g);
Q: azul de metileno adsorvido (mg/g) para 0,24 mg/L;
1,2: concentração de azul de metileno inicial (g/L).

4.5 Análises Cromatográficas

Para quantificação do clorofórmio foi utilizado o método 551.1 recomendado pela USEPA(1995). As seguintes condições operacionais do cromatógrafo foram empregadas para uso do equipamento na quantificação de clorofórmio.

- Coluna

Foi utilizada Coluna J&W-DB-1, 30m x 0,32mm ID e 5µm filme.

- Gás de arraste

O gás de arraste foi nitrogênio 5,0 ECD com fluxo de 3mL/min com pressão de 15 psi.

- Rampa de aquecimento

A temperatura isoterma de 40 °C por 1 min, rampa de aquecimento até 75 °C numa razão de 5 °C/min por 1 minuto, aquecimento a 150 °C numa razão de 25 °C/min por 2 minutos.

- Temperatura do injetor e do detetor

A temperatura do injetor a 160 °C e a temperatura do detetor a 290 °C.

- Tempo total de análise

O tempo total de uma análise foi de 13 min.

- Extração

Foi realizada uma extração líquido-líquido com adição de 4 mL de Metil-Terc-Butírico-Éter (MTBE), em 10mL de amostra e aproximadamente 0,2g de sulfato de sódio anidro como agente secante, agitou-se vigorosamente por 30 minutos seguido de repouso por 2h em 4°C. A seguir 1µL do extrato da fase MTBE foi injetado no cromatógrafo.

- Curva de calibração

Foi utilizado um padrão puro de clorofórmio para construção da curva de calibração. Foi traçada uma curva de calibração aquosa de 50 a 1000 µg/L, conforme Figura 4.16.

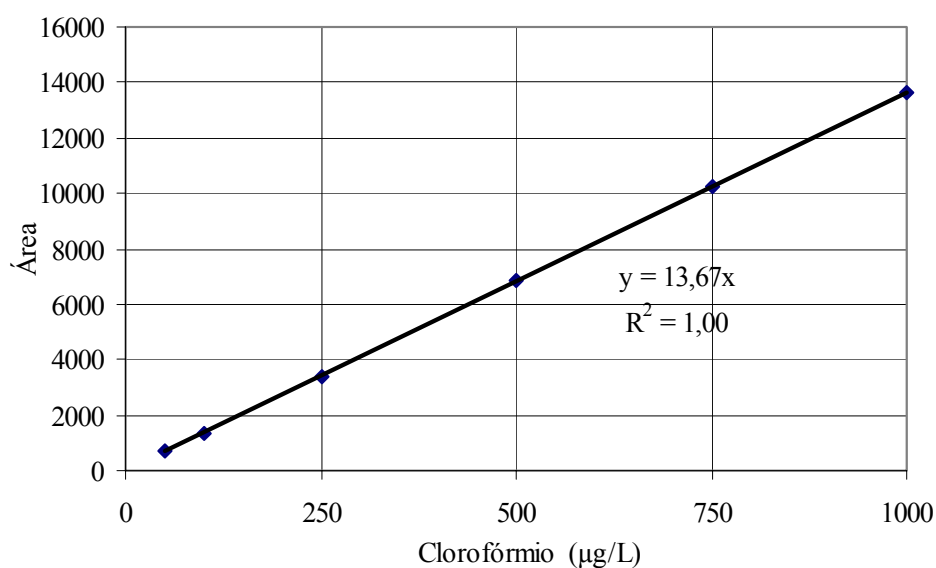


Figura 4.16 Curva de calibração do Clorofórmio no CG-DCE

4.6 Preparação e Caracterização da Água de Estudo

A água de estudo foi preparada a partir da mistura da água do poço localizado na Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, com o clorofórmio, de modo que resultasse em uma concentração final em torno de 0,1 mg/L. A água de estudo foi caracterizada de acordo com os principais parâmetros físico-químicos e biológicos presentes na Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004.

A água de estudo foi analisada para dois valores de pH (6,0 e 9,0). O ajuste do pH foi feito com adição de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico. Durante os ensaios, foram feitas análises diárias para controle de água de estudo: pH, cloro livre e concentração de clorofórmio.

4.7 Ensaios na Instalação Piloto

Foram feitos dois ensaios de adsorção no FCAIP na instalação piloto. Os ensaios tiveram duração aproximada de 11 dias para a vazão de 14 L/h, com volume total aproximado

de água passando pelo FCAIP de 3500 L. No início de cada ensaio o FCAIP era trocado por um novo.

Em cada ensaio foram realizadas coletas diárias do efluente do FCAIP para avaliação da sua capacidade de adsorção do clorofórmio. Foi avaliada também a liberação da prata presente no FCAIP por meio da análise da prata residual no efluente. As principais características dos ensaios são mostradas na Tabela 4.7.

O controle da vazão de recalque foi feito volumetricamente com medições diárias.

Tabela 4.7 Características dos ensaios com o FCAIP

Ensaio	pH (água do afluente)	Vazão (L/h)	Duração (dia)	Parâmetros de	Parâmetros de qualidade
				controle da água de estudo	do efluente
1	6,0	14	11	Cloro residual	Cloro residual
				Clorofórmio	Clorofórmio residual
				Ph	Prata residual
					Turbidez
					Cor aparente
2	9,0	14	11	Cloro residual	Cloro residual
				Clorofórmio	Clorofórmio residual
				pH	Prata residual
					Turbidez
					Cor aparente
	Vazão				
	pH				

A vida útil do equipamento é de 11 dias e a vazão operacional é de 14 L/h.

O fabricante recomenda que a troca do FCAIP seja feita a cada 3.000 L ou 6 meses de uso.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos itens a seguir são apresentados os resultados do trabalho experimental realizado neste estudo.

5.1 Características do Carvão Ativado Impregnado com Prata

Na Tabela 5.1 são apresentadas as características do carvão ativado do FCAIP Latina.

Tabela 5.1 Características do carvão ativado impregnado com prata

Norma	Valor
Número de Iodo	832 mgI ₂ /g
Umidade	10,89 %
Índice de Azul de Metileno	160 mL/g
pH inicial	6,20
pH final	7,46

O NI do FCAIP obtido foi igual a 832,5mg I₂/g, valor considerado satisfatório, uma vez que a norma ABNT MB-3410/1991 recomenda que deva ser superior a 600mg I₂/g para uso em Estações de Tratamento de Água. O IAM resultou em 160mL/g, valor inferior ao limite mínimo recomendado na legislação do Marrocos sobre uso de carvão ativado no tratamento de água (BAÇAOUÍ *et al.*, 2001), que é de 180mL/g.

O NI e o IAM estão diretamente relacionados ao número de micro e macroporos presentes nos grãos do carvão ativado, respectivamente. Os microporos são os responsáveis pela adsorção de micromoléculas e os macroporos pela adsorção de macromoléculas. Neste sentido, o FCAIP estudado apresentou características favoráveis para a adsorção do clorofórmio, considerado uma molécula pequena.

5.2 Características da Água de Estudo

Na Tabela 5.2 encontram-se as características da água do poço da UNAERP utilizada na preparação da água de estudo. Percebe-se nesta tabela que dos parâmetros analisados na água do poço, somente o ferro encontra-se com concentração superior à permitida pela Portaria 518/2004 (valor máximo permitido de 0,3 mg/L e valor detectado na água do poço de 0,589 mg/L).

As águas de estudo foram preparadas a partir da mistura da água do poço e 0,1 mg/L de clorofórmio. O cloro residual da água do poço nos dias de preparação das águas de estudo resultou em torno de 2,0 mg/L para o ensaio 1 e em torno de 0,1 mg/L para o ensaio 2. Acredita-se que no dia da preparação da água de estudo do ensaio 2, o sistema de cloração da Unaerp estava desligado. O pH da água de estudo usada no Ensaio 1 foi ajustado em torno de 6,0 dosando-se com ácido sulfúrico. No Ensaio 2, o pH da água de estudo foi ajustado em torno de 9,0 com o uso de hidróxido de sódio.

Tabela 5.2 Características físicas e químicas da água do poço

Parâmetro	Unidade	Água do poço
Ph	Adimensional	6,64
Cor aparente	uH (PtCo)	<0,1
Turbidez	uT (NTU)	0,39
Condutividade	µS/cm	42,4
Cloretos	mg/L Cl -	3,14
Sólidos totais dissolvidos	mg/L	34
Dureza total	mg/L CaCO ₃	10,24
Nitrogênio amoniacal	mg/L N-NH ₃	0,237
Nitrogênio nitrito	mg/L N-NO ₂	0,001
Nitrogênio nitrato	mg/L N-NO ₃	0,706
Alcalinidade bicarbonato	mg/L CaCO ₃	10,45
Oxigênio consumido	mg/L O ₂	< 0,1
Sulfato	mg/L SO ₄	0,92
Alumínio	mg/L Al	0,02
Bário	mg/L Ba	< 0,001
Cádmio	mg/L Cd	0,071
Cobre	mg/L Cu	0,06
Chumbo	mg/L Pb	0,0023
Cromo total	mg /L Cr	< 0,001
Ferro total	mg/L Fe	0,59
Manganês	mg/L Mn	0,03
Zinco	mg/L Zn	0,98
Prata	mg/L Ag	< 0,001
Coliformes totais	UFC/100mL	Ausente
Coliformes termotolerantes	UFC/100mL	Ausente
Cont. Total Heterotrófico	UFC/MI	Ausente
Clorofórmio	mg/L	ND

ND = não detectado

A análise da qualidade da água utilizada no estudo, foi caracterizada apenas no início do Ensaio 1, visto que geralmente não ocorre variação da qualidade da água de poço profundo.

5.3 Resultados do Ensaio 1

Na Tabela 5.3 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio 1.

Tabela 5.3 Resultados no Ensaio 1

Tempo (h)	Água do afluente			Água efluente						
	Cloro Residual (mg/L)	pH	Clorofórmio (mg/L)	Cloro Residual (mg/L)	pH	Clorofórmio (mg/L)	Prata coloidal (mg/L)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	Vazão (L/h)
0,5	1,56	6,20	0,10	0,04	6,77	0,04	< 0,001	0,63	<1	14
24	1,52	6,34	0,09	0,02	6,54	0,08	< 0,001	0,41	<1	14
48	1,48	6,38	0,10	0,02	6,60	0,09	< 0,001	0,44	<1	13
72	1,56	6,49	0,10	0,04	6,50	0,06	< 0,001	0,13	<1	14
96	1,31	7,11	0,10	0,02	7,15	0,06	< 0,001	0,36	<1	14
120	1,26	6,44	0,07	0,02	6,52	0,05	< 0,001	0,43	<1	13
144	1,43	6,75	0,12	0,03	6,55	0,07	< 0,001	0,71	<1	14
168	1,52	6,46	0,08	0,08	6,51	0,08	< 0,001	0,74	<1	14
192	2,08	6,89	0,14	0,09	6,90	0,07	0,012	0,57	<1	14
216	2,11	6,73	0,11	0,09	6,58	0,09	0,026	0,81	<1	14
240	1,76	6,57	0,10	0,03	6,45	0,10	0,028	1,03	<1	14
264	1,58	7,20	0,22	0,03	6,75	0,18	0,028	0,86	<1	14

Com base nos resultados da Tabela 5.3, nota-se que:

- a) Os valores de cor aparente do efluente mantiveram-se sempre menores que 1 uH.

Visto que a cor aparente do afluente resultou em valor menor que 1 uH, não houve variação da cor aparente do afluente após a passagem pelo FCAIP;

- b) Houve variação, com curta duração (em torno de 1 h), da vazão afluente ao FCAIP nos tempos de 48 h e 120 h, em função de problemas com a bomba dosadora. Para solucionar este problema, a bomba foi desligada e escorvada antes de ser recolocada em funcionamento.

Na Figura 5.1 são apresentados os resultados dos valores de cloro residual do afluente e do efluente do FCAIP do Ensaio 1.

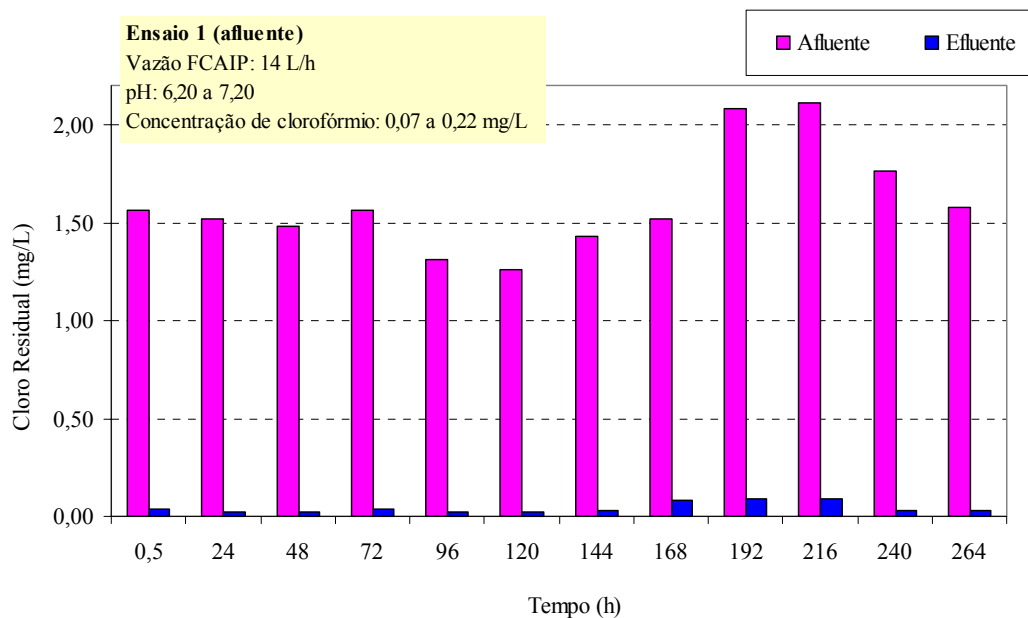


Figura 5.1 Variação da concentração de cloro no afluente e no efluente do FCAIP - Ensaio 1

Conforme dados da Figura 5.1, foi observado que o cloro residual do afluente variou de 1,26 a 2,11 mg/L, enquanto o cloro residual do efluente do FCAIP variou de 0,02 a 0,09 mg/L no ensaio 1. Essa variação mostrou que FCAIP removeu consideravelmente a presença do cloro na água do início ao fim do Ensaio 1.

Na Figura 5.2 são apresentados os resultados dos valores de pH do afluente e do efluente do FCAIP do Ensaio 1.

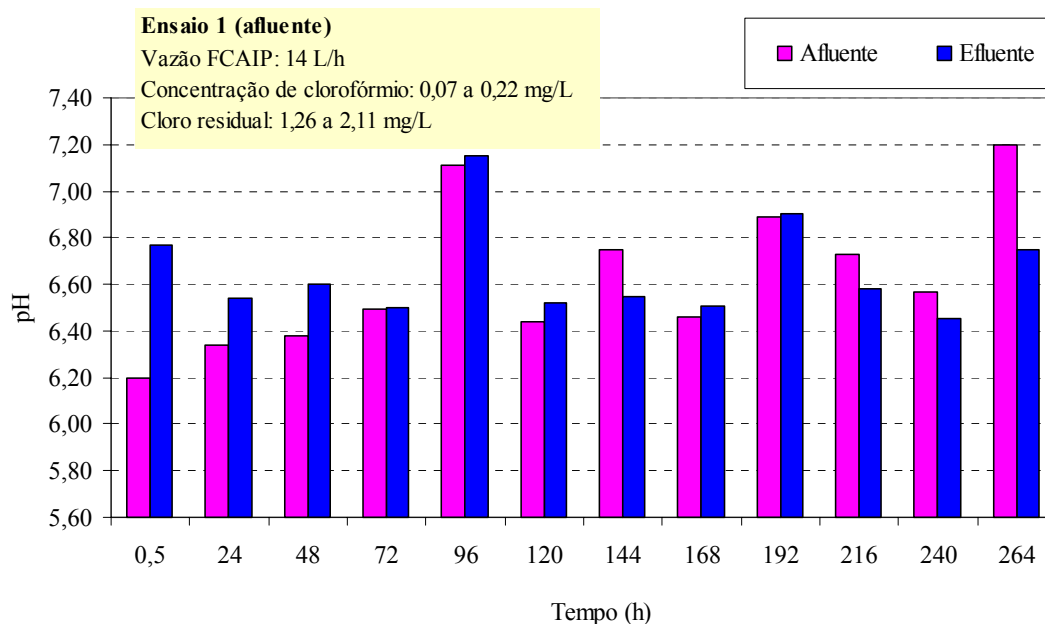


Figura 5.2 Variação do pH no afluente e no efluente do FCAIP - Ensaio 1

Conforme dados da Figura 5.2, nota-se que o pH do afluente variou de 6,20 a 7,20, enquanto o pH do efluente do FCAIP variou de 6,45 a 6,77 no Ensaio 1. Comparando os resultados do pH antes e depois de passar pelo FCAIP, conclui-se que não houve variação significativa no pH.

Na Figura 5.3 são apresentados os resultados dos valores de clorofórmio do afluente e do efluente do FCAIP do Ensaio 1.

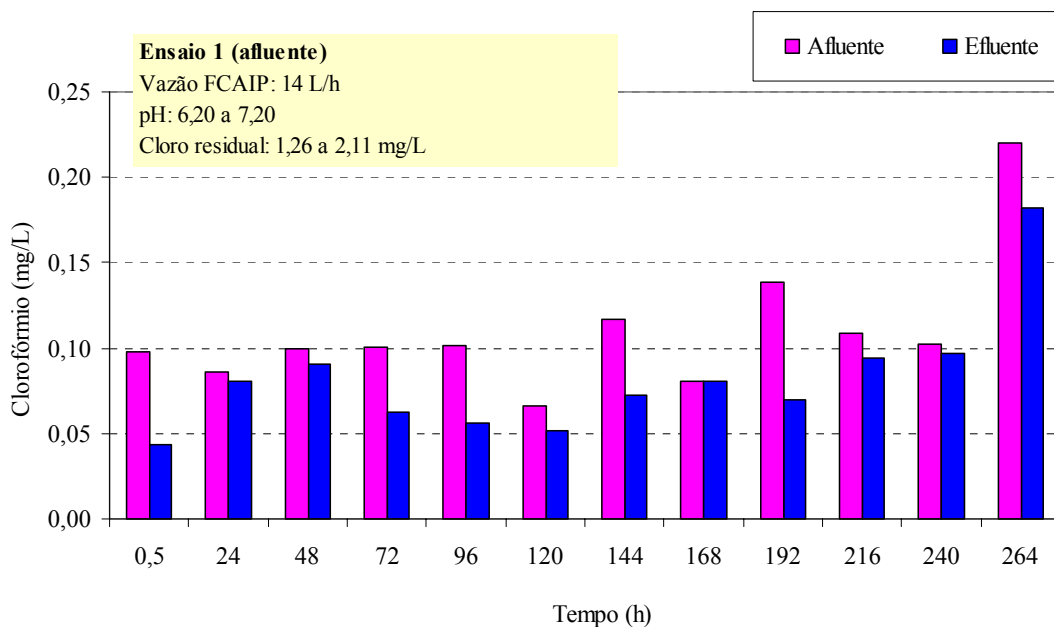


Figura 5.3 Variação da concentração de clorofórmio no afluente e no efluente do FCAIP - Ensaio 1

Conforme dados da Figura 5.3, foi observado que a concentração de clorofórmio do afluente variou de 0,07 a 0,22 mg/L. Esta grande variação ocorreu provavelmente pela falta de agitação da água de estudo na caixa de armazenamento. A concentração de clorofórmio do efluente do FCAIP variou de 0,04 a 0,18 mg/L.

Na Figura 5.4 são apresentadas as porcentagens de remoção do clorofórmio após passagem pelo FCAIP no Ensaio 1. Percebe-se nesta figura que não houve remoção superior a 55% durante todo o ensaio 1. No geral, os dados indicam que o FCAIP, nas condições do ensaio 1, não foi eficiente para remoção de clorofórmio. A grande variação nos resultados pode ser consequência da falta de agitação do afluente, cuja variação da concentração de clorofórmio foi significativa.

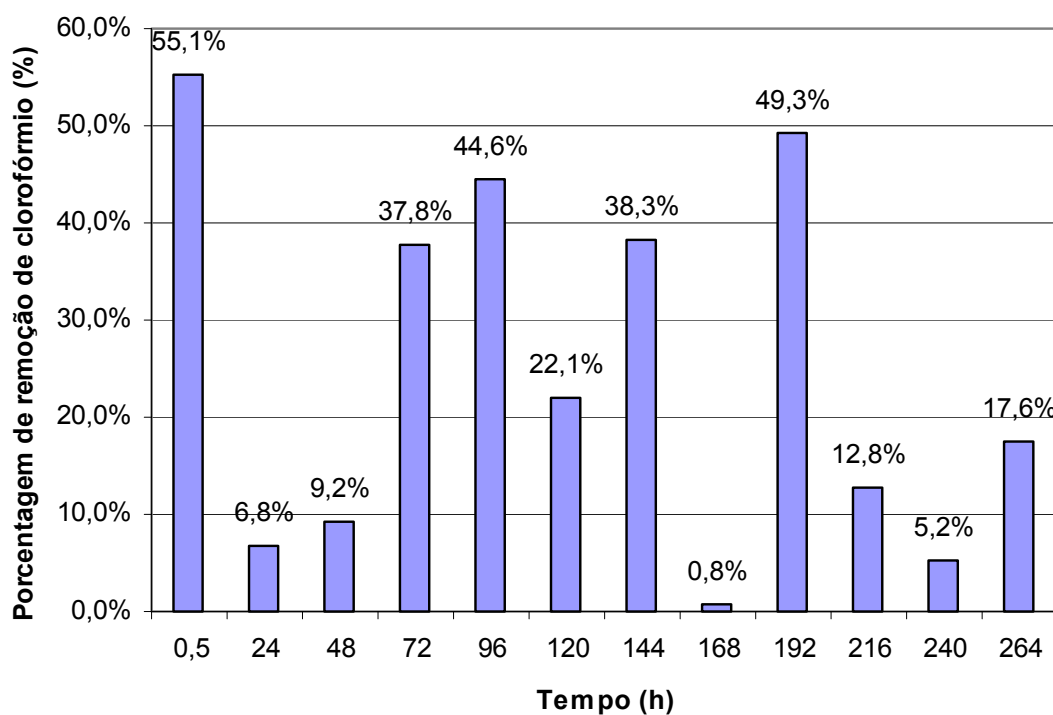


Figura 5.4 Porcentagem da remoção de clorofórmio no FCAIP – Ensaio 1

Na Figura 5.5 é apresentado o resultado de prata do efluente e do afluente do FCAIP do Ensaio 1.

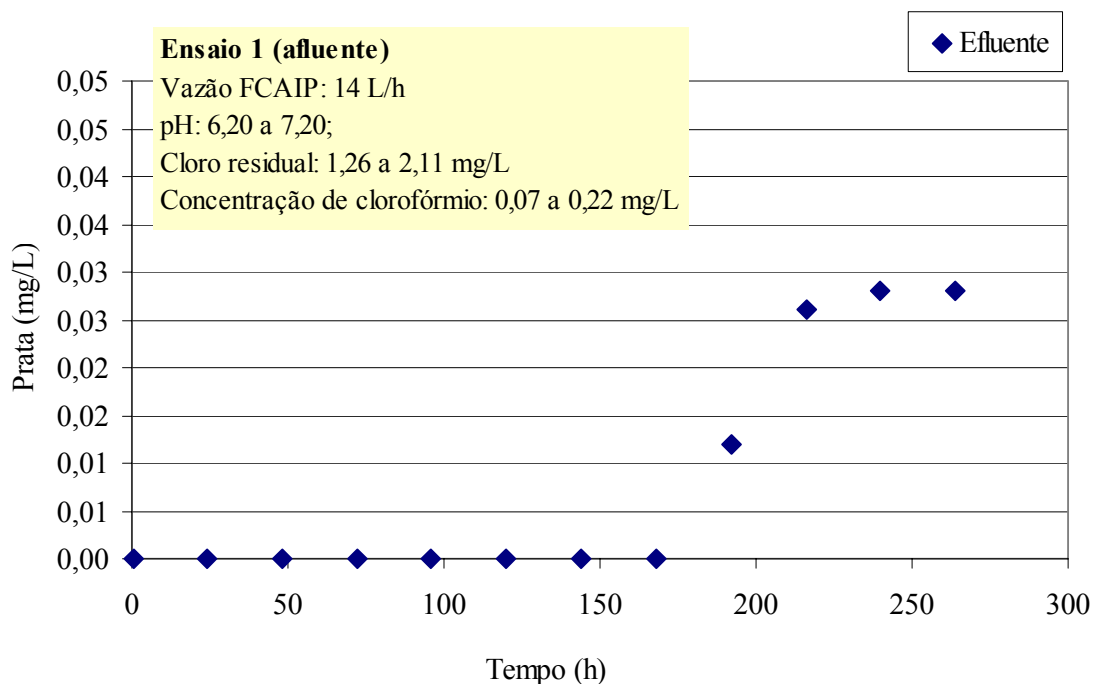


Figura 5.5 Variação da liberação da prata entre no efluente do FCAIP - Ensaio 1

Conforme dados da Figura 5.5, foi observada a liberação da prata as 192 h do início do Ensaio 1, com volume total passado pelo FCAIP de aproximadamente 2600 L. No final do ensaio 1, a concentração de prata resultou em 0,028 mg/L, valor abaixo do recomendado pela EPA em água tratada de 0,1 mg/L, mas preocupante pelo crescente aumento no final do ensaio.

Na Figura 5.6 é apresentado o resultado de turbidez do efluente do FCAIP do Ensaio 1.

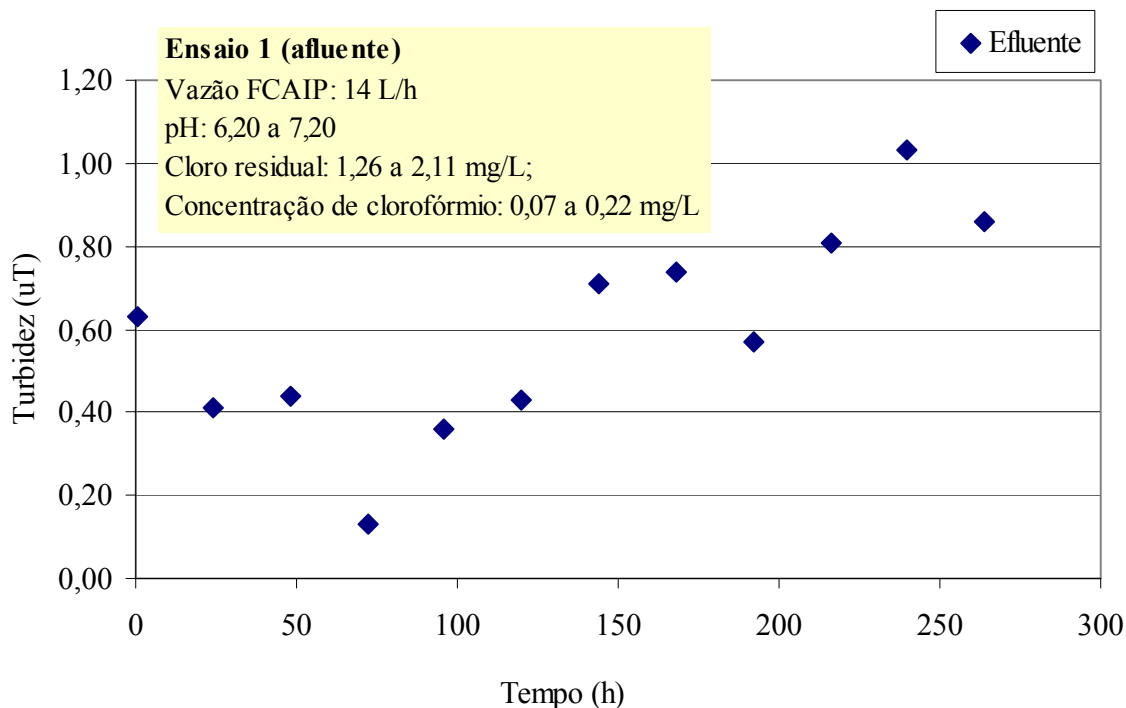


Figura 5.6 Variação da turbidez no efluente do FCAIP - Ensaio 1

Conforme dados da Figura 5.6, foi observado que a turbidez no efluente do FCAIP variou de 0,13 uT a 1,03 uT. Não é possível afirmar houve um pequeno aumento da turbidez do efluente após a passagem pelo FCAIP, pois a turbidez não foi monitorada diariamente. Houve, portanto o aparecimento de matéria em suspensão ou de substâncias coloidais que contribui para o crescimento de bactérias e outros organismos vivos.

5.4 Resultados do Ensaio 2

Na Tabela 5.4 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio 2.

Tabela 5.4 Resultados no Ensaio 2

Tempo (h)	Água do afluente			Água efluente						
	Cloro Residual (mg/L)	pH	Cloroformio (mg/L)	Cloro Residual (mg/L)	pH	Cloroformio (mg/L)	Prata coloidal (mg/L)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	Vazão (L/h)
0,5	0,01	9,13	0,15	0,01	9,08	0,08	< 0,001	0,61	< 1	14
24	0,02	9,09	0,15	0,01	9,04	0,11	< 0,001	0,60	< 1	14
48	0,03	9,04	0,16	0,02	9,05	0,08	< 0,001	0,73	< 1	13
72	0,01	8,82	0,19	0,01	8,83	0,12	< 0,001	0,65	< 1	13
96	0,03	9,00	0,21	0,02	8,99	0,13	< 0,001	0,40	< 1	13
120	0,06	9,04	0,15	0,03	9,00	0,12	< 0,001	0,52	< 1	13
144	0,02	8,70	0,14	0,02	8,62	0,12	< 0,001	0,81	< 1	13
168	0,02	8,87	0,06	0,01	8,97	0,06	< 0,001	0,56	< 1	12
192	0,02	9,00	0,06	0,01	8,99	0,06	< 0,001	0,93	< 1	12
240	0,02	8,42	0,11	0,02	8,47	0,06	< 0,001	0,90	< 1	13
264	0,02	9,35	0,19	0,02	9,43	0,17	< 0,001	0,56	< 1	13

Com base nos resultados da Tabela 5.4:

- Nota-se que os valores de cor aparente do efluente mantiveram-se sempre menores que 1 uH. Visto que a cor aparente do afluente resultou em valor menor que 1 uH, não houve variação da cor aparente do afluente após a passagem pelo FCAIP;
- Houve variação da vazão afluente ao FCAIP em função de problemas com a bomba dosadora;
- Não houve liberação da prata impregnada no FCAIP durante todo o ensaio 2;
- O FCAIP não pôde ser avaliado quanto à remoção de cloro devido à baixa concentração de cloro residual na água de estudo preparada para o ensaio 2.

Na Figura 5.7 são apresentados os resultados dos valores de pH do afluente e do efluente do FCAIP do Ensaio 2.

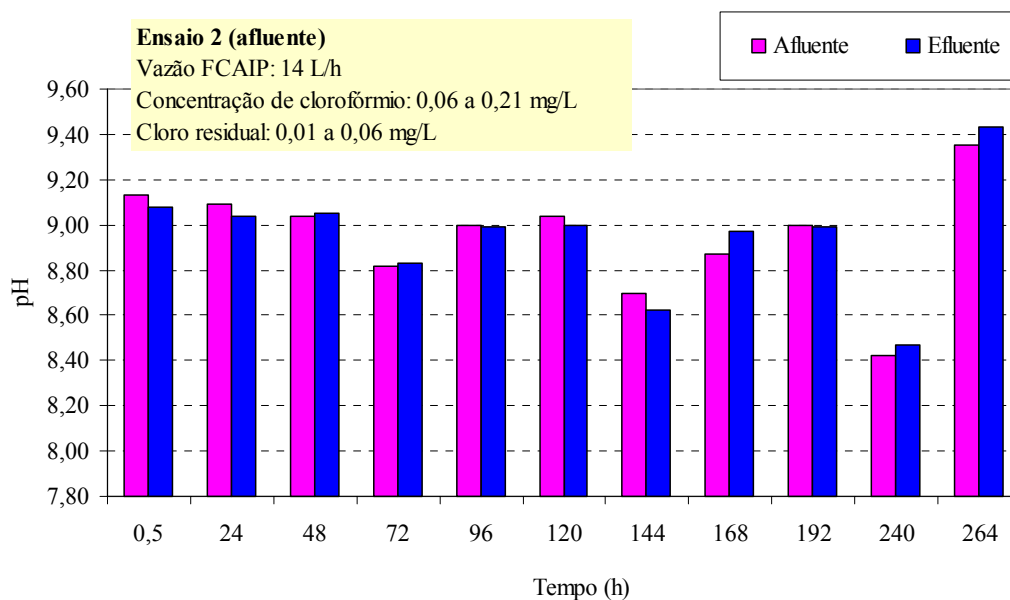


Figura 5.7 Variação do pH no afluente e no efluente do FCAIP – Ensaio 2

Conforme dados da Figura 5.7, foi observado que o pH do afluente variou de 8,42 a 9,35, enquanto o pH do efluente do FCAIP variou de 8,47 a 9,43 no ensaio 2. Essa variação ocorreu provavelmente pela falta de agitação contínua do afluente no reservatório. Na maior parte das amostras analisadas foi constatado um pequeno aumento do pH da água após a passagem pelo FCAIP, de acordo com o esperado, já que o FCAIP possui caráter levemente básico.

Na Figura 5.8 são apresentados os resultados dos valores de clorofórmio do afluente e do efluente do FCAIP do Ensaio 2.

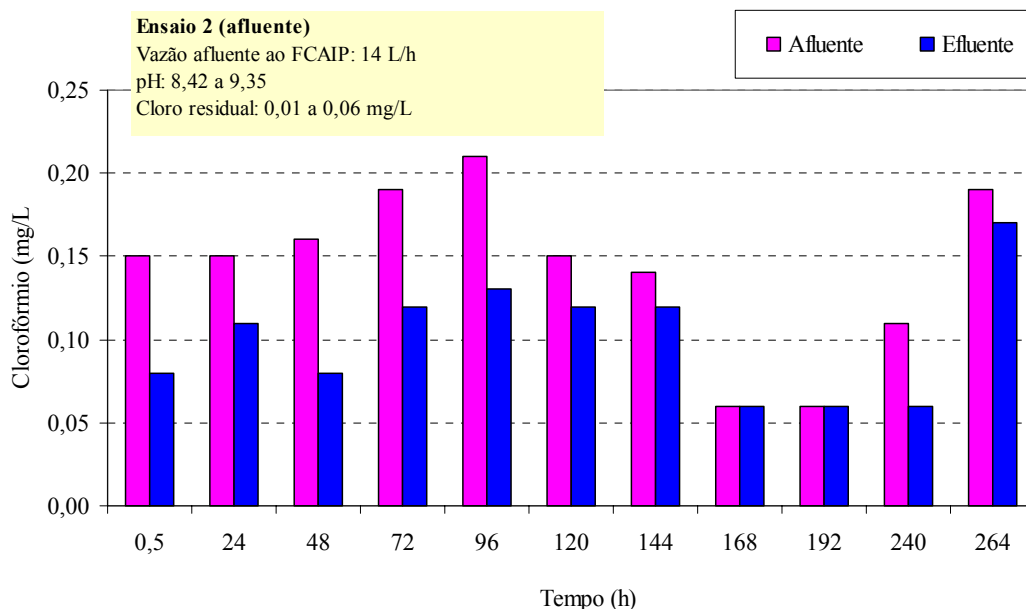


Figura 5.8 Variação da concentração do clorofórmio no afluente e no efluente do FCAIP – Ensaio 2

Conforme dados da Figura 5.8, foi observado que a concentração de clorofórmio do afluente variou de 0,06 a 0,21 mg/L. Apesar da agitação manual realizada neste ensaio, continuou ocorrendo grande variação da concentração de clorofórmio na água de estudo, devido à baixa solubilidade do clorofórmio. A concentração de clorofórmio do efluente do FCAIP variou de 0,06 a 0,17 mg/L.

A Figura 5.9 apresenta os dados da porcentagem de remoção do clorofórmio em função de tempo.

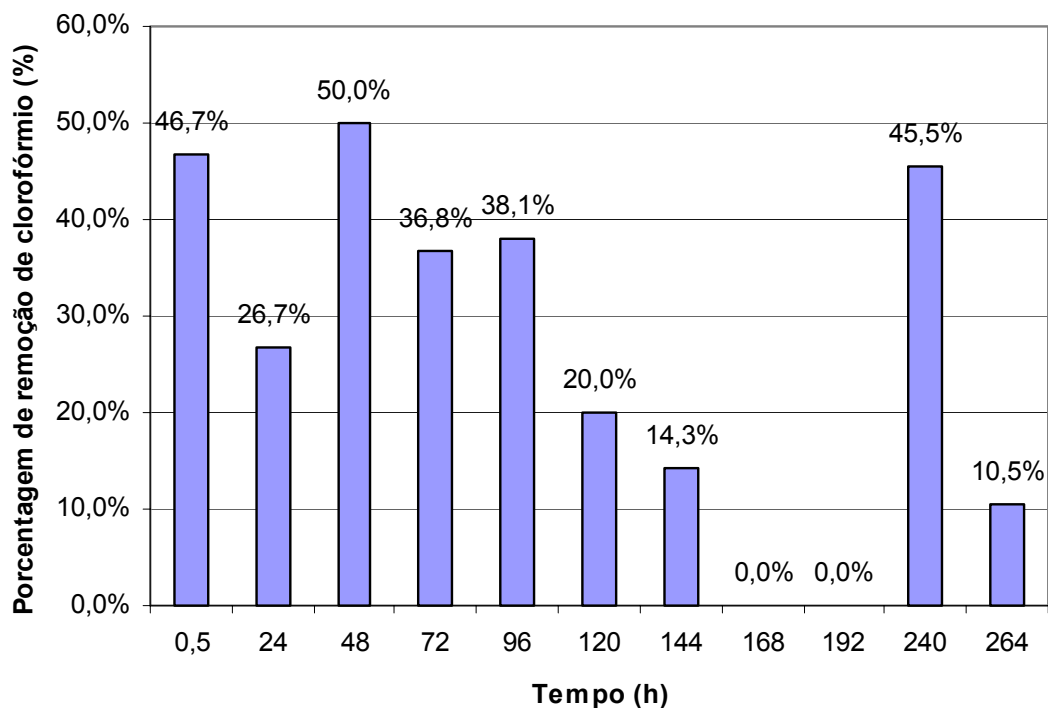


Figura 5.9 Porcentagem da remoção de clorofórmio no FCAIP – Ensaio 2

Nota-se na Figura 5.9 que não houve remoção superior a 50% durante todo o ensaio 2. Não foi observada uma tendência na eficiência de remoção. A grande variação nos resultados pode ser consequência da falta de agitação do afluente, cuja variação da concentração de clorofórmio foi significativa. De maneira geral, os dados indicam que o FCAIP, nas condições do ensaio 2, não foi eficiente para remoção de clorofórmio

Na Figura 5.10 é apresentado o resultado de turbidez do efluente do FCAIP do Ensaio 2.

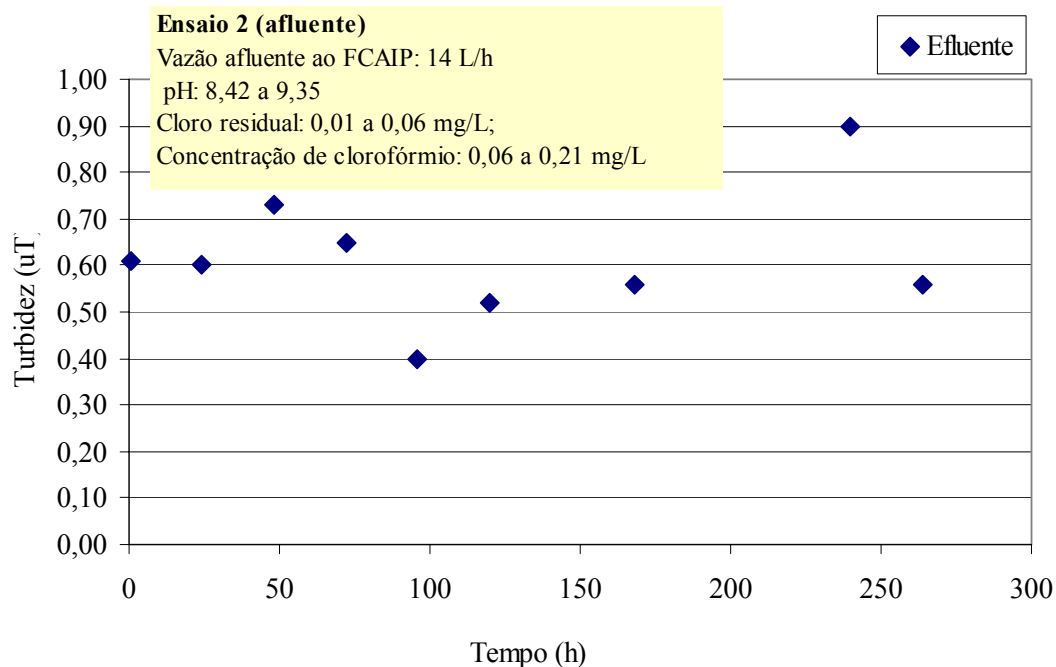


Figura 5.10 Variação da turbidez efluente do FCAIP - Ensaio 2

Conforme dados da Figura 5.10, foi observado que a turbidez no efluente do FCAIP variou de 0,40 uT a 0,90 uT. Não é possível afirmar houve um pequeno aumento da turbidez do efluente após a passagem pelo FCAIP, pois a turbidez não foi monitorada diariamente. Houve, portanto o aparecimento de matéria em suspensão ou de substâncias coloidais que contribui para o crescimento de bactérias e outros organismos vivos como no Ensaio I.

5.5 Considerações Finais

Em função da baixa eficiência de remoção do clorofórmio do FCAIP obtida neste estudo, foram feitas duas hipóteses para justificativa destes resultados. Uma delas foi a determinação da massa necessária de carvão com base na cinética de adsorção, considerando os coeficientes cinéticos da adsorção de clorofórmio existentes na literatura, uma vez que não foi possível a determinação do coeficiente do carvão usado neste estudo devido a falta de balança com precisão maior que 0,0001 g. A outra foi o cálculo do tempo de contato resultante quando empregada a vazão de estudo (14 L/h) e a porosidade de 0,45 (dado pelo fabricante)

a) Determinação da massa de carvão

Estimativa taxa volumétrica e da taxa de uso do carvão em uma coluna de CAG ($\rho_{cag} = 480 \text{ g/L}$) usada para adsorver 0,1 mg/L de clorofórmio de água com vazão de 14 L/h = 0,0039 L/s.

$$TV = \frac{q_{eo} \rho_{cag}}{(C_o - C_e)} \quad (5.1)$$

onde:

TV: taxa volumétrica (litro de água escoada por litro de carvão);

q_{eo} : massa adsorvida para $C_e = C_o$ (mg de adsorvato por g de carvão);

C_o : concentração inicial do adsorvato (mg/L);

C_e : concentração do adsorvato – média em toda coluna (mg/L);

ρ_{cag} : massa específica aparente do CAG (g/L).

De acordo com Di Bernardo (2005), os coeficientes cinéticos para o clorofórmio são:

$K_{ad} = 2,6 \text{ (mg/g) (L/mg)}^{1/n}$ e $1/n = 0,73$. O cálculo de q_e é dado pela equação 5.2.

$$q_e = K_{ad} C_e^{1/n} \quad (5.2)$$

$$q_e = 2,6 \text{ (mg/g)} (\text{L/mg})^{0,73} \times (0,1 \text{ mg/L})^{0,73} = 0,37 \text{ mg/g}$$

O cálculo de TV com $C_e = 0$ é dado por:

$$TV = \frac{0,37 \text{ (mg/g)} \times 480 \text{ (g/L)}}{0,1 \text{ (mg/L)}} = 1776 \text{ L\textsubscript{água/L CAG}}$$

Volume total de água que passará pela FCAIP = 3500 L

$$3500 \text{ L} = 0,0039 \text{ (L/s)} \times T \text{ (s)} = 897436 \text{ s} = 10 \text{ dias}$$

O carvão necessário foi calculado considerando-se o volume máximo de água passado pelo FCAIP.

$$V_{cag} = \frac{3500 \text{ L}}{1776 \text{ LCAG}} = 1,97 \text{ LCAG}$$

$$\text{Massa de CAG} = 480 \text{ (g / L)} \times 1,97 \text{ (LCAG)} = 945,6 \text{ gCAG}$$

Apesar dos coeficientes cinéticos não serem válidos quando o carvão não é o mesmo, este cálculo fornece uma idéia da massa necessária para adsorção de 0,1 mg/L de clorofórmio. O resultado obtido indica que a massa de 100 g presente no FCAIP é muito inferior à massa obtida no cálculo (aproximadamente 950 g), justificando a baixa eficiência obtida neste estudo.

b) Determinação do tempo de contato

O volume de carvão no FCAIP deveria ser da ordem de 1,208 L (massa / massa específica aparente). A porosidade é dada pelo volume de vazios dividido pelo volume total, resultando volume de vazios da ordem de 0,094 L para a porosidade de 0,45. O tempo de contato no FCAIP é dado pela equação (5.3).

$$t_{\text{contato}} = \frac{V_{\text{vazios}}}{Q} \quad (5.3)$$

$$t_{\text{contato}} = \frac{0,094}{14} = 0,0067\text{h}$$

$$t_{\text{contato}} = 24\text{s}$$

O tempo de contato resultante é relativamente baixo (24s), o que pode ter sido o mesmo da baixa eficiência obtida neste estudo para remoção de clorofórmio. Esta justificativa seria reforçada com os resultados da cinética de adsorção que, como dito anteriormente não foi feita.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- a) o FCAIP não foi eficiente na remoção de clorofórmio nas condições estudadas, sendo que a eficiência obtida nos dois ensaios foi inferior a 55%;
- b) no ensaio 1, o FCAIP apresentou eficiência de remoção de cloro na faixa de 95 a 99%;
- c) somente para valores de pH do afluente em torno de 6,0, ocorreu a liberação da prata impregnada no carvão ativado;
- d) não houve variação da cor aparente do afluente após passagem pelo FCAIP nos ensaios 1 e 2;
- e) houve pequeno aumento do pH e da turbidez do afluente após passagem pelo FCAIP nos dois ensaios realizados;
- f) o pH do afluente somente influenciou a liberação da prata impregnada no carvão, sendo que os parâmetros cor aparente, turbidez e clorofórmio apresentaram comportamentos semelhantes nos ensaios 1 e 2;
- g) a massa de carvão ativado impregnado com prata usada no FCAIP não é suficiente para remover o clorofórmio possivelmente presente na água tratada;

Com base neste trabalho recomenda-se:

- a) estudo cinético com o clorofórmio e outros microcontaminantes possivelmente presentes em água tratada para determinação da massa necessária de carvão ativado impregnado com prata a ser colocada no FCAIP da Latina;
- b) Ea água de estudo seja melhor monitorada ou agitada constantemente para evitar problemas com a variação do contaminante.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFIPA - Associação Brasileira das Empresas de Filtros, Purificadores, Bebedouros e Equipamentos Para Tratamento de Água.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th ed., 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13407. (1995). **Água – Determinação de trihalometanos em água tratada para abastecimento por extração líquido/líquido**. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB 3410. (1991). **Carvão ativado pulverizado – determinação do número de iodo**. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB 3413. (1991). **Carvão ativado pulverizado – determinação da massa específica aparente**. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. EB 2133. (1990). **Especificação do carvão ativado pulverizado**. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR14908. (2004). **Aparelho para Melhoria de Qualidade da Água para Uso Doméstico – Aparelho por Pressão**. Rio de Janeiro.

ASTM – American Society for Testing and Materials. (1989). Annual Books of ASTM Standards.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1999). **ToxFAQs for Silver**. Disponível em: <www.astdr.cdc.gov/tfacts146.html>. Acesso em: 04 abril 2008.

ABE, I., FUKUHARA, T., MARUYAMA, J., TATSUMOTO, H. e IWASAKI, S. (2001). **Preparation of carbonaceous adsorbents for removal of chloroform from drinking water.** Department of Materials Technology, Faculty of Engineering. University of Chiba, v. 39, n. 7, p. 1069-1073, June.

ANDREOLA, R.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L.; DIAS FILHO, B. P. e CONSTANTINO. (2005). A. F. **Formação de trihalometanos em uma estação de tratamento de água.** Departamento de engenharia química. Universidade de Maringá, v 27, n. 2, p.133-141, Dezembro.

ARRUDA, T. L., JARDIM, W.F. (2007). **Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de Fenton.** Centro de pesquisas de Paulínia, Nova Química, v 30, n. 7, 1628 - 1632.

ASHLEY, D. L., BLOUNT, B. C., SINGER, P. C., DEPAZ, E., WILKES, C., GORDON, S., LYU, C., MASTERS, J. (2005). **Changes in blood trihalomethane concentrations resulting from differences in water quality and use activities.** Archives of environmental & occupational health, Janeiro.

BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; PHAN TAN LUU, R.; MALDONADO-HODAR, F.; RIVERAUTIRLLA, L; MORENO-CASTILLA, C. (2001). **Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes.** Carbon, v 39, p 425 – 432.

BATALHA, Ben Hur Luttembarck. (1979). **Presença do cloroformio e outros trihalometanos na água de consumo humano.** Fonte: Sao Paulo; CETESB.

BELL JÚNIOR, Frank A. (1991). **Revisão dos efeitos do filtro de carvão impregnado com prata na qualidade de água microbiológica.** JOURNAL AWWA. Research and Technology, p 74, 75 e 76.

BRASIL, Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 36/GM. 19 de janeiro de 1990, Brasília, Brasil.

BRASIL, Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 1469/GM. 29 de dezembro de 2000, Brasília, Brasil.

BRASIL, Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 518/GM. 25 de março de 2004, Brasília, Brasil.

CASA DOS FILTROS. Disponível em: <www.casadosfiltros.com.br. Acesso em: 26 jun. 2007.

DI BERNADO, L., DANTAS, A.B. (2005). **Métodos e técnicas de tratamento de água.** São Carlos, Segunda edição, v. 2, p. 1160.

DIAS, T. (2007). **Água pura para beber.** Filtros Residenciais e Purificadores. Revista e Portal Meio Filtrante. Ano VI, n. 29, dez.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1995). **Method 551.1 Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection.** CD-ROM Revisão 1. Set, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2002). **Trihalomethanes in drinking water.** EPA 570/9-83-002.

EMMERT, G., CAO, G., GEME, G., JOSHI, N., RAHMAN, M. (2005). **Methods for real-time measurement of THM and HAAs in distribution systems**. University of Memphis, USA.

EUROPA. Disponível em: <www.europa.com.br. Acesso em: 24 jun. 2007.

FERREIRA FILHO, S. S., HESPANHOL, I., PIVELI, R. P. (2006). **Avaliação da aplicabilidade do cloro e dióxido de cloro no tratamento de águas de abastecimento**. Dissertação (Mestrado) Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária de São Paulo, USP.

FERREIRA FILHO, S. S., MARCHETTO, M. (2006). **Otimização multi-objetivo de estações de tratamento de águas de abastecimento: remoção de turbidez, carbono orgânico total e gosto e odor**. Engenharia Sanitária Ambiental, v 11, n. 1, Rio de Janeiro.

FIGUEIREDO, R. M. (2007). **Artigo “Prata tem forte efeito bacteriano”**. Revista Química e Derivados.

GHISELLI, G. (2006). **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. Tese de doutorado do Instituto de Química. Universidade de Campinas, SP.

GRADY, S. J., (2003). A national survey of methyl tert-butyl ether and other volatile organic compounds in drinking water sources – results of the Random Survey: U S Geological Survey Water-Resources Investigations Report 02-4079, 85p.

HAMESTER, A., PETRY, A.T., MARQUES, D. M. (2005). **Efeito potencial do gradiente trófico em cascata de reservatórios urbanos na formação de trihalometanos**. 23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre.

HOKEN. Disponível em: <www.hoken.com.br. Acesso em: 29 jun. 2007.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS K 1474 (1991) – Test methods for activated carbon. Japanese Standards Association, Tokyo.

LATINA. Disponível em: <www.latina.com.br. Acesso em: 10 mar. 2007.

LIANG, L., SINGER, P. C. (2003). **Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water**. Revista Environmental Science & technology, USA, julho.

LIMA ISAAC, R. (1993). **Controle de Trihalometanos em Sistemas de Abastecimento de Água – Remoção por Adsorção em Colunas de Carvão Ativado Granular em Estação de Tratamento de Água** – Dissertação (Mestrado) Biblioteca da USP de São Carlos.

LORENZETTI. Disponível em: <www.lorenzetti.com.br. Acesso em: 22 jun. 2007.

OHLWEILER, O. A. (1971). **Química Orgânica**. Editora Blücher Ltda, vol. 1, p. 427, São Paulo, Brasil.

PASCHOALATO, Cristina F. P. R. (2005). **Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas**. Tese de mestrado da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

PECCI FILHO, R. (2003) **Desenvolvimento de instalação de filtração com carvão ativado impregnado com prata para melhoria da qualidade de água de consumo humano**. Tese de Mestrado da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

PICCIONE, S., ROCK, G., URBANIC, J. E. (1966). **Impregnation of carbon with silver**. United States Patent Office, EUA, dezembro.

PURAGUA. Disponível em: <www.puraguasystems.com.br. Acesso em: 24 jul. 2007.

PURIFIC. Disponível em: <www.purific.com.br.com.br. Acesso em: 20 jun. 2007.

RIBEIRO, J.T. e BRESAOLA JÚNIOR, R. (2000). **Influencia da variação do valor do pH das soluções aquosas de ácidos húmicos sobre sua taxa de remoção em carvão ativado em pó**. In: 27º CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Porto Alegre – RS, ABES.

ROOK, J. J. (1976). **Haloforms in drinking water**. Journal of American Water Works Association, p 168-172, março.

DE SALVO, Salvatore. (2004). **Prata Coloidal**. Associação Brasileira de Medicina Complementar. Disponível em: <www.medicinacomplementar.com.br/tema100105.asp> Acesso em: 15 out. 2007.

SANTIAGO, B.; FRANÇA, G.; SELVAN, P.; MOURA, J.; SILVA, R. (2006). **Estudo de Viabilidade tecno-economica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: estudo comparativo dos cenários de produção** Grupo de Pesquisa em Engenharia de Custos e Processos, Laboratório de Ensaios e Materiais, Campus Universitário, Lagoa Nova – Artigo na Revista Analytica, n. 21, fevereiro.

SOUZA, J. B., DANIEL, L. A. (2005). **Comparação entre hipoclorito de sódio e ácido peracético na inativação de *E. coli*, coligafos e *C. perfringens* em água com elevada concentração de matéria orgânica.** Engenharia Sanitária Ambiental, vol. 10, n. 2, Rio de Janeiro.

TOMINAGA, M.Y.; ANTONIO FILHO, M. (1999). **Human exposure to trihalomethanes in drinking water.** Revista Saúde Pública, vol. 33, n.4, São Paulo.

UCHIDA, M.; ITO, S.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; TANADA, S. (1999). Competitive Adsorption of Chloroform and Iron Ion onto Activated Carbon Fiber. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 220, issue 2, p. 406 – 409, Japan.

TRIPATHI, R. K. (2001). Virginia Department of Health. Division of Health Hazards Control. Disponível em: <www.vdh.virginia.gov/epidemiology/plubichealthtoxicology/documents/pdf/THMsQ&A.pdf> Acesso em: 22 nov. 2007.