

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS – IPH  
MESTRADO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS ODORÍFEROS DE ÁGUAS DE  
ABASTECIMENTO ATRAVÉS DE PROCESSOS DE AERAÇÃO, DESSORÇÃO  
GASOSA E NANOFILTRAÇÃO**

MICHELY ZAT

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos  
Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em  
Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (M. Sc.)**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Domingues Benetti

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dieter Wartchow – IPH/UFRGS

Prof. Dr. Gino Gehling – IPH/UFRGS

Prof. Dr. Odorico Konrad - UNIVATES

Porto Alegre-RS, 27 de novembro de 2009.

**DEDICO ESTE TRABALHO À MINHA  
FAMÍLIA, QUE SEMPRE ME APOIOU EM  
TODOS OS SENTIDOS.**

## **APRESENTAÇÃO**

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Professor Doutor Antônio Domingues Benetti.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo estudo, disponibilidade de pesquisa, colaboração e pela bolsa concedida.

Ao professor orientador, Dr. Antonio Domingues Benetti, pela confiança, tempo dedicado e incentivo.

Ao Laboratório de Saneamento Ambiental e a todo Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus técnicos, pela utilização de infra-estrutura, apoio e mão-de-obra disponibilizada para realização do trabalho.

Ao DMAE, Estação de Tratamento de Água Lomba do Sabão, pela disponibilidade e apoio a implantação e operação dos equipamentos relativos à pesquisa.

Ao Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela realização de análises de ferro e manganês.

Às minhas colegas de mestrado Maria Cristina e Dayana, pela colaboração no ensino e parceira.

Aos meus colegas de trabalho do PROSAB 5 e do IPH, em especial ao Josemar Stefens, pela amizade e colaboração no trabalho.

Ao meu amigo Odorico Konrad, pela confiança e por acreditar em mim. E à Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES pelo incentivo.

Ao PROSAB 5, FINEP pelo financiamento do projeto e ao CNPq pela concessão da bolsa.

Às minhas sócias e amigas, Andressa e Carolina, pela amizade, paciência e compreensão.

À Karin pela ajuda e colaboração.

À minha família, Olimpio, Deonila, Alexandro e Tiago que sempre estiverem comigo me acompanhando, apoiando e incentivando em todas as minhas escolhas.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação e para que este trabalho se concretizasse.

À Deus.

## RESUMO

As atividades humanas em bacias hidrográficas introduzem nos cursos de água nutrientes que aceleram o processo natural de eutrofização, favorecendo a ocorrência de florações de algas e cianobactérias. Estas florações se caracterizam por um crescimento explosivo destes microrganismos. Entre os diversos impactos negativos trazidos pelas florações está a emissão potencial dos compostos 2-metilisoborneol (MIB) e geosmina (GEO), os quais conferem gosto e odor de mofo e terra a água. Estes compostos não são totalmente removidos pelos processos convencionais de tratamento de água – clarificação química, filtração em meio granular e desinfecção com cloro, e permanecem na água até seu consumo, ocasionando alto índice de rejeição do produto por parte da população consumidora.

Desta forma, a pesquisa foi planejada para avaliar alternativas de processos de tratamento visando à remoção de compostos odoríferos na água. Além de MIB e geosmina, foram feitas investigações relativas a remoção de ferro ( $\text{Fe}^{+2}$ ), manganês ( $\text{Mn}^{+2}$ ) e enxofre ( $\text{H}_2\text{S}$ ), nos processos estudados. Estas formas são normalmente encontradas em ambientes redutores, como águas subterrâneas e no hipólímnio de lagos e reservatórios, podendo contribuir para a deterioração das características organolépticas da água, ocasionando gosto e odores desagradáveis na água potável. Os processos estudados na pesquisa foram aeração em cascata, dessorção gasosa e nanofiltração. Os mecanismos do primeiro e segundo processos são: a oxidação de formas reduzidas e a dessorção de compostos voláteis e gases da água para o ar. O sistema de nanofiltração remove contaminantes da água através de retenção física imposta pelo tamanho dos poros da membrana.

**Palavras-chave:** Gosto e odor, aeração, dessorção gasosa, nanofiltração, 2-metilisoborneol, geosmina, ferro, manganês, sulfetos.

## ABSTRACT

Human activities in watersheds introduce nutrients to water bodies, accelerating the natural process of eutrophication and favoring the occurrence of algae and cyanobacterial blooms. The blooms are characterized by explosive growths of those microorganisms. Among the several negative impacts brought by the blooms is the potential emission of the compounds 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin (GEO), which confer earthy and moldy taste and odor to drinking water. MIB and GEO are not completely removed by the conventional water treatment processes – chemical clarification, granular filtration and chlorine disinfection, causing consumer's rejection of the distributed drinking water

This research was planned to evaluate the capability of alternative treatment processes to remove odorous compounds from water. Besides MIB and geosmin, the research encompassed tests with iron ( $\text{Fe}^{+2}$ ), manganese ( $\text{Mn}^{+2}$ ) and hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ). These species are usually found in reduced environments such as lake and reservoir hypolimnion and groundwater. They can cause problems associated with color, taste and odor in drinking water.

Processes studied in the research were cascade aeration, air stripping and nanofiltration. Prevailing mechanisms in the first two processes are oxidation of the reduced forms by air oxygen and stripping of volatile compounds and gases dissolved in water to air. Nanofiltration systems remove contaminants dissolved in water by physical retention imposed by the membrane pore size.

**Keywords:** Taste and odor, aeration, air-stripping, nanofiltration, 2-methylisoborneol, geosmin, iron, manganese, hydrogen sulfide.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	14
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>15</b>
2.1 GERAL.....	15
2.2 ESPECÍFICOS.....	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
3.1 ORIGEM DO GOSTO E ODOR EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO.....	16
3.2 REMOÇÃO DE COMPOSTOS ODORÍFEROS NO TRATAMENTO CONVENCIONAL (CICLO COMPLETO) DA ÁGUA.....	25
3.3 PROCESSOS ALTERNATIVOS AO TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	27
3.3.1 AERAÇÃO.....	29
3.3.2 DESSORÇÃO GASOSA.....	32
3.3.3 SEPARAÇÃO EM MEMBRANAS.....	37
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>44</b>
4.1 ÁGUA DE ABASTECIMENTO AOS PROTÓTIPOS.....	44
4.2 FLUXO DA ÁGUA AOS PROTÓTIPOS.....	44
4.3 PROTÓTIPOS.....	45
4.3.1 AERADOR TIPO CASCATA.....	45
4.3.2 COLUNA DE DESSORÇÃO GASOSA.....	47
4.3.3 MEMBRANA DE NANOFILTRAÇÃO.....	52
4.4 METODOLOGIAS ANALÍTICAS E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	54
4.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	56
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
5.1 REMOÇÃO DE MIB E GEOSMINA.....	58
5.1.1 AERAÇÃO EM CASCATA.....	58
5.1.2 DESSORÇÃO GASOSA.....	61
5.1.3 NANOFILTRAÇÃO.....	64
5.1.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	67
5.2 REMOÇÃO DE MANGANÊS, FERRO E SULFETO DE HIDROGÊNIO.....	67
5.2.1 AERADOR EM CASCATA.....	68
5.2.2 DESSORÇÃO GASOSA.....	72
5.2.3 NANOFILTRAÇÃO.....	76
5.3 ESTIMATIVA DO CUSTO DO SISTEMA DE MEMBRANAS COMO TRATAMENTO COMPLEMENTAR AO CONVENCIONAL.....	78
<b>6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>81</b>
6.1 SISTEMAS DE AERAÇÃO EM AERADOR TIPO CASCATA E TORRE DE DESSORÇÃO.....	81
6.2 SISTEMA DE SEPARAÇÃO EM MEMBRANA DE NANOFILTRAÇÃO.....	81
6.3 RECOMENDAÇÕES.....	82
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>83</b>
<b>8 ANEXO.....</b>	<b>90</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fontes geradores de contaminantes à água .....	17
Tabela 2: Características físico-químicas de MIB e geosmina .....	22
Tabela 3: Características mais relevantes das membranas .....	39
Tabela 4: Dados médios obtidos após a passagem pelos protótipos dos parâmetros complementares analisados no estudo, no mesmo período de amostragem de MIB e geosmina.....	55
Tabela 5: Concentrações de MIB no afluente (reservatório) e efluente do sistema de aeração tipo cascata, nas condições de operação testadas (ng/L).....	58
Tabela 6: Concentrações de geosmina no afluente (reservatório) e efluente do sistema de aeração tipo cascata, nas condições de operação testadas (ng/L) .....	59
Tabela 7: Remoção de MIB e geosmina no aerador .....	59
Tabela 8: Concentrações de MIB no afluente (reservatório) e efluente da coluna de dessorção, nas condições de operação testadas (ng/L).. .....	61
Tabela 9: Concentrações de geosmina no afluente (reservatório) e efluente da coluna de dessorção, nas condições de operação testadas (ng/L).....	62
Tabela 10: Percentagens de remoção de MIB e geosmina na coluna de dessorção. ....	63
Tabela 11: Concentrações de MIB no afluente e efluente do sistema de nanofiltração (ng/L).....	65
Tabela 12: Concentrações de geosmina no afluente e efluente do sistema de nanofiltração(ng/L) ...	65
Tabela 13: Concentrações de manganês no afluente (reservatório) e efluente do sistema de aeração em cascata (µg/L).....	68
Tabela 14: Concentrações de ferro no afluente (reservatório) e efluente do sistema de aeração em cascata (µg/L) .....	69
Tabela 15: Concentrações de sulfetos no afluente e efluente do sistema de aeração em cascata (µg/L).....	69
Tabela 16: Remoção de manganês, ferro e sulfetos (%) no aerador.....	71
Tabela 17: Concentrações de manganês no afluente (reservatório) e efluente do sistema de dessorção gasosa (µg/L).....	72
Tabela 18: Concentrações de ferro no afluente (reservatório) e efluente do sistema de dessorção gasosa (µg/L).....	73
Tabela 19: Concentrações de sulfetos no afluente (reservatório) e efluente do sistema de dessorção gasosa (µg/L).....	73
Tabela 20: Remoção de manganês, ferro e sulfetos (%) na torre de dessorção.....	75
Tabela 21: Concentrações de manganês no afluente e efluente do sistema de nanofiltração (µg/L) .....	76
Tabela 22: Concentrações de ferro no afluente e efluente do sistema de nanofiltração (µg/L) .....	76
Tabela 23: Concentrações de sulfetos no afluente e efluente do sistema de nanofiltração (µg/L)..	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ocorrência de floração de cianobactéria em manancial de abastecimento público.....	19
Figura 2: Fórmulas estruturais dos MIB e geosmina. ....	22
Figura 3: Esquema de funcionamento de uma torre de dessorção gasosa.....	33
Figura 4: Tipos de enchimento para coluna de recheio.....	34
Figura 5: Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	37
Figura 6: Correntes no processo de separação por membranas. ....	38
Figura 7: Intervalos de aplicação dos vários processos de separação por membranas. ....	39
Figura 8: Ilustração de uma membrana de nanofiltração.....	40
Figura 9: Local da captação da água bruta para os protótipos.....	45
Figura 10: Local de instalação dos protótipos.....	45
Figura 11: Fluxograma de funcionamento dos protótipos. ....	46
Figura 12: Detalhes do projeto do aerador.....	47
Figura 13: Aerador em funcionamento.....	47
Figura 14: Detalhes do projeto da coluna de dessorção gasosa.....	51
Figura 15: Torre de dessorção em operação.....	51
Figura 16: Sistema de membranas de nanofiltração instalado e em operação.....	53
Figura 17: Concentrações de MIB no afluente e efluente do aerador.....	59
Figura 18: Concentrações de geosmina no afluente e efluente do aerador.....	60
Figura 19: Concentrações de MIB no reservatório e efluente da torre de dessorção.....	62
Figura 20: Concentrações de geosmina no reservatório e efluente da torre de dessorção.....	63
Figura 21: Concentrações de MIB no afluente e efluente da nanofiltração.....	66
Figura 22: Concentrações de geosmina no afluente e efluente da nanofiltração.....	66
Figura 23: Concentrações de manganês no afluente e efluente do aerador.....	70
Figura 24: Concentrações de ferro no afluente e efluente do aerador.....	70
Figura 25: Concentrações de sulfetos no afluente e efluente do aerador.....	71
Figura 26: Concentrações de manganês no afluente e efluente da torre de dessorção.....	74
Figura 27: Concentrações de ferro no afluente e efluente da torre de dessorção.....	74
Figura 28: Concentrações de sulfetos no afluente e efluente da torre de dessorção.....	75
Figura 29: Concentrações de manganês no afluente e efluente da nanofiltração.....	77
Figura 30: Concentrações de ferro no afluente e efluente da nanofiltração.....	77
Figura 31: Concentrações de sulfetos no afluente e efluente da nanofiltração.....	78

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – Análise de Variância

APHA – *American Public Health Association*

AWWA - *American Water Works Association*

C - valor total do projeto (US\$)

CAP - carvão ativado em pó

CCI - *Construction Cost Index*

$C_{\text{equil}}$  - concentração de equilíbrio do gás dissolvido na água

cP - centipoise

D - vazão de projeto de água a ser tratada

DIC – Delineamento Inteiramente Casualizado

DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgotos

EPA – *Environmental Protection Agency*

ETAs – Estações de Tratamento de Água

EUA – Estados Unidos da América

$F_c$  - razão entre a estimativa de variância dos tratamentos e a estimativa de variância do resíduo calculado

$F_t$  - razão entre a estimativa de variância dos tratamentos e a estimativa de variância do resíduo calculado tabelado

GEO - *trans*-1,10-dimetil-*trans*-9-decalol (geosmina)

GCMS - cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas

GPD – galões por dia

$H_0$  - Nenhum dos protótipos apresenta diferença entre si para remoção de MIB e GEO da água.

$H_1$  - Pelo menos um dos protótipos apresenta diferença em relação aos outros para remoção de MIB e GEO ao nível de 5%.

IBMP - 2-isobutil-metoxipirazina

IPMP - isopropil-3-metoxipirazina

$K_H$  - constante de Henry para o gás

MGD - milhões de galões por dia

MIB - 2-metilisoborneol

$P_{\text{gás}}$  - pressão parcial exercida pelo gás (atm).

pH – potencial de hidrogênio

PVC – policloreto de vinila

SPD - subprodutos da desinfecção

SPME – microextração em fase sólida

TCA - 2,3,6-tricloroanisole

UV – radiação ultravioleta

VMP – valor máximo permitido

VOC's – compostos orgânicos voláteis

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre os inúmeros problemas que afetam a sociedade atual, o processo de poluição ambiental é um dos mais preocupantes. De maneira geral, observa-se que uma grande parte dos ecossistemas aquáticos encontra-se comprometida, principalmente em função dos rejeitos que resultam do crescimento demográfico e das atividades de produção em geral.

Os serviços deficitários de saneamento, conjuntamente com atividade industrial, urbanização mal planejada e extensão das áreas de cultivo agrícola contribuem para a crescente poluição dos mananciais que abastecem os centros urbanos, intensificando a eutrofização pela maior disponibilidade de nutrientes. Este processo estimula a produção de microrganismos como os actinomicetos, as algas e as cianobactérias (Bendati *et al.*, 2005), que são reconhecidos por sua capacidade em emitir compostos associados ao gosto e odor na água. Entre estes compostos, destacam-se o 2-metilisoborneol (MIB) e a *trans*-1,10-dimetil-*trans*-9-decalol (geosmina), que são provenientes, principalmente, das cianobactérias. Estes compostos orgânicos têm um limiar de detecção muito baixo, que chega a níveis de ng/L (Watson *et al.*, 2000). Portanto, mesmo a baixas concentrações (6-10ng/L para geosmina e 2-20ng/L para MIB) é possível notar o gosto característico de terra e cheiro de mofo que estes compostos emitem.

Outro fator importante que pode conferir gosto, odor e cor na água de abastecimento é a presença de ferro, manganês e sulfetos. Inúmeras regiões brasileiras apresentam problemas qualitativos em suas águas de abastecimento, relacionados com a presença de sais de ferro e manganês. Esse fato é, geralmente, decorrente da dissolução de rochas e minerais, quando da passagem de fluxo de água superficial ou subterrânea sobre as mesmas. Porém, o aporte de efluentes industriais aos mananciais de abastecimento também contribui para o aumento da presença destes metais. Concentrações altas desses compostos, em águas de abastecimento, podem trazer inconvenientes, tais como manchas em aparelhos sanitários, em roupas e utensílios domésticos, além de problemas de sabor e odor conferidos à água.

A presença de sulfetos, mesmo a baixas concentrações, também confere à água odor desagradável. Sulfetos são comumente encontrados em ambientes anaeróbios. Na forma de sulfeto de hidrogênio, é um gás incolor e volátil possuindo odor semelhante ao de ovo podre.

A água tratada e distribuída que apresenta gosto e odor é uma das principais causas de reclamação às companhias de saneamento, por parte dos consumidores, (Young *et al.*, 1996). Além de terra e mofo, uma variedade de odores em água tratada tem sido identificada pelos consumidores, como: cloro, grama, medicinal, ovo podre,

entre outros. Geralmente, quando os consumidores estão insatisfeitos com o gosto e/ou odor da água começam a rejeitá-la, recorrendo a fontes alternativas que podem não ser seguras do ponto de vista sanitário.

Pesquisas realizadas pela *American Water Works Association* (AWWA, 1995) indicaram que o primeiro critério utilizado pela população na aceitação da água distribuída foi a capacidade desta apresentar ou não gosto e odor. A mesma pesquisa demonstrou que consumidores que compram água mineral o fazem pelo fato da água de abastecimento apresentar algum tipo de gosto ou odor.

As companhias de saneamento precisam buscar soluções para estes problemas, pois o tratamento convencional, que emprega coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção, é, muitas vezes, ineficaz para remoção e/ou inativação dos compostos que promovem o gosto e odor na água (Ferreira Filho e Marchetto, 2006). É necessário o conhecimento e implementação de alternativas ao tratamento convencional, que proporcionem a melhoria da qualidade da água de abastecimento, levando-se em conta custos e eficiência.

O trabalho proposto teve por finalidade avaliar a eficiência de operações unitárias como aeração, dessorção gasosa e nanofiltração na remoção de MIB e geosmina em um manancial de abastecimento de água da cidade de Porto Alegre-RS. Há relativamente poucos estudos com relação à eficiência destes processos na remoção de MIB e geosmina. Complementarmente, também foram medidas as remoções de ferro, manganês e sulfetos.

Para a realização dos experimentos foram projetados e construídos protótipos dentro da Estação de Tratamento de Água Lomba do Sabão do DMAE (Departamento Municipal de Água e Esgotos) de Porto Alegre-RS. A operação de aeração investigada foi do tipo cascata. A dessorção gasosa, também conhecida como *air-stripping*, foi realizada em uma coluna recheada com fluxos em contracorrente de ar e água. O sistema de separação por membranas utilizado foi de nanofiltração.

Com este trabalho pretende-se contribuir com a aquisição de informações relacionadas à eficiência dos processos estudados na remoção de compostos odoríferos presentes em mananciais de abastecimento de água, fornecendo aos gestores de serviços de saneamento subsídios para a tomada de decisões, por exemplo, sobre os processos de tratamento que deverão ser utilizados para minimizar a presença de gosto e odor na água tratada.

### ***Organização do trabalho***

Este trabalho está dividido em 7 (sete) capítulos e um anexo. O capítulo 1 introduz o assunto abordado e a motivação para a realização da pesquisa. No capítulo 2 são apresentados os objetivos da pesquisa proposta. O capítulo 3 apresenta a revisão bibliográfica tratando dos principais conceitos relacionados ao gosto e odor na água e aos processos investigados de aeração em cascata, dessorção gasosa e nanofiltração. No capítulo 4 é descrita a metodologia aplicada, a unidade experimental, os detalhes dos equipamentos utilizados e o planejamento dos experimentos. No capítulo 5 são descritos os resultados dos experimentos e discutida a eficiência dos processos estudados. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho e recomendações. As referências bibliográficas encontram-se descritas no capítulo 7. No anexo é apresentado detalhes da análise estatística realizada.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Geral**

Avaliação da remoção de gosto e odor em águas de mananciais de abastecimento público através de trocas gasosas, oxidação pelo oxigênio do ar e nanofiltração.

### **2.2 Específicos**

- Avaliar a remoção de MIB e geosmina de água de abastecimento utilizando um aerador cascata, uma coluna de dessorção gasosa e um sistema de nanofiltração;
- Avaliar, complementarmente, a remoção de ferro, manganês e sulfetos da água de abastecimento utilizando aerador cascata, coluna de dessorção gasosa e sistema de nanofiltração;
- Analisar o potencial de utilização dos processos estudados no tratamento de água.

Os resultados deste estudo poderão auxiliar na tomada de decisões sobre tratamentos alternativos para melhorar a qualidade da água de abastecimento público.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Origem do gosto e odor em águas de abastecimento

A intensificação da urbanização e das atividades industriais e agrícolas ocorridas nas últimas décadas tem se refletido no aumento considerável da poluição hídrica. Isso é observado, principalmente, em aglomerados urbanos, onde a ocupação do solo se dá, muitas vezes, sem a necessária infra-estrutura sanitária. Assim, uma grande variedade de contaminantes é descartada na água, os quais podem trazer riscos à saúde da população consumidora.

As fontes de água para abastecimento desses aglomerados urbanos devem ser protegidas dos contaminantes, seja através da escolha do manancial, seja pelo controle das emissões através de técnicas adequadas de tratamento das águas residuárias.

Mananciais localizados próximos a centros urbanos acabam se tornando grandes receptores de esgotos sanitários e efluentes industriais, parcialmente ou inadequadamente tratados e, até mesmo não tratados. Os corpos hídricos recebem ainda, águas de drenagem pluvial, resíduos sólidos dispostos de maneira inadequada e efluentes provindos de áreas agrícolas da bacia hidrográfica (Cybis *et al.*, 2006).

A escolha de um manancial para abastecimento público deve ser realizada sempre de forma criteriosa obedecendo alguns critérios básicos. Segundo Richter e Azevedo Netto (1991), a seleção de um manancial deve se apoiar em estudos amplos, que não se restrinjam exclusivamente a aspectos econômico-financeiros. Devem ser avaliadas, com maior importância, a qualidade da água, as tendências futuras relativas à sua preservação e as condições de segurança.

Até meados do século XX, a qualidade da água para consumo humano era avaliada essencialmente através das suas características organolépticas, tendo como base o senso comum de que ela deveria se apresentar límpida, agradável ao paladar e sem odor desagradável. No entanto, este tipo de avaliação foi se revelando pouco satisfatória em termos de proteção de saúde pública contra microorganismos patogênicos e contra substâncias químicas perigosas presentes na água. Tornou-se, assim, difícil estabelecer normas que traduzissem, de forma objetiva, as características que águas destinadas ao consumo humano deveriam obedecer (Mendes, 2006).

Segundo Rebouças (1999), nas áreas onde já ocorre desenvolvimento industrial significativo, a condição de proporcionar água de qualidade segura às populações, com frequência crescente, apresenta-se muito difícil em face da quase impossibilidade de

eliminação dos micropoluentes presentes nas águas pelos métodos e sistemas convencionais de tratamento.

De acordo com Ferreira Filho e Marchetto (2006), historicamente, os mananciais empregados para abastecimento público sempre foram escolhidos de modo a possibilitar que as ETA's fossem do tipo convencional ou de variantes mais simplificadas, como o caso da filtração direta. Os mesmos autores comentam que a produção de água potável de qualidade, a partir de mananciais poluídos, é um grande desafio enfrentado pelos profissionais do setor. Von Sperling (2005) e Cybis *et al.* (2006) recomendam que não se considere segura nenhuma fonte de água superficial, sendo obrigatória alguma forma de tratamento.

A tabela (1) apresenta as várias possíveis fontes geradoras de contaminantes químicos que podem ter efeito adverso à saúde pública, como consequência de exposições prolongadas através do consumo de água, e conferir gosto e odor à água.

Tabela 1: Fontes geradoras de contaminantes na água.

<b>Fontes Geradoras</b>	<b>Exemplos</b>
Ocorrência Natural	Constituintes de rochas, solos, condições geológicas e climáticas, compostos orgânicos naturais (CON)
Atividades industriais e urbanas	Mineração, processos produtivos industriais, esgotos, resíduos sólidos, águas pluviais urbanas, combustíveis
Agricultura	Fertilizantes, defensivos agrícolas e pecuária intensiva
Tratamento, armazenamento e distribuição de água potável	Produtos químicos, subprodutos da desinfecção (SPD), materiais usados nas tubulações
Pesticidas de utilidade na saúde pública	Larvicidas e inseticidas utilizados no controle de vetores de doenças
Cianobactérias	Lagos e reservatórios eutrofizados

Fonte: adaptação Mendes (2006)

A limitação da presença de tais contaminantes em águas para abastecimento pode ser feita pela escolha apropriada do manancial e controle da poluição em seu entorno. Porém, devido ao aumento na quantidade de mananciais contaminados e da complexidade destes contaminantes presentes, gerou-se a necessidade de haver um maior controle na qualidade das águas destinadas ao consumo humano, compreendendo seus aspectos físicos, químicos e microbiológicos (Rebouças, 1999).

A qualidade da água de um manancial é avaliada por um conjunto de parâmetros resultantes de análises físicas, químicas e biológicas. A qualidade da água depende de inúmeros fatores, podendo apresentar uma grande variação no decorrer do tempo (Eckenfelder, 1973).

Infelizmente, alguns aspectos citados nem sempre são considerados, pois algumas cidades não têm muitas opções de mananciais próximos para fornecer água de qualidade à população. Assim, elas acabam utilizando os mesmos mananciais que recebem seus esgotos domésticos e efluentes industriais para abastecimento de água.

Os esgotos domésticos e alguns efluentes industriais possuem uma grande quantidade de nutrientes, em particular nitrogênio e fósforo, que provocam a eutrofização da água quando lançados sem tratamento prévio. Conforme referido por Esteves (1998), o excesso de fósforo na forma dissolvida (fosfato) é geralmente apontado como o principal responsável pela eutrofização de mananciais. A origem do fosfato presente em ecossistemas aquáticos pode ser natural ou artificial. Como fontes naturais estão as rochas da bacia de drenagem, o material particulado presente na atmosfera e o fosfato resultante da decomposição de organismos. Fontes artificiais incluem esgotos domésticos e industriais (fontes pontuais) e fontes difusas, como o material particulado de origem industrial contido na atmosfera e os fertilizantes e pesticidas utilizados na agricultura (Esteves, 1998).

Aproximadamente, 30 a 50% dos ambientes aquáticos continentais, ao redor do mundo, possuem excesso de nutrientes o que causa a eutrofização de suas águas. Os maiores registros de mananciais eutrofizados ficam situados em locais próximos a centros urbanos e áreas agrícolas, onde as descargas de nutrientes essenciais aos organismos autótrofos são mais intensas (Tundisi e Tundisi, 1992).

A eutrofização possibilita o surgimento de diversos tipos de microrganismos aquáticos. Para se compreender os mecanismos que desencadeiam o desenvolvimento destes microrganismos nos mananciais há a necessidade de se conhecer profundamente o corpo hídrico. Variáveis como o uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica, as variações climáticas globais, o regime hidrológico e as condições sazonais, aliados às características ecológicas e fisiológicas de cada espécie, conduzem às diferenças na estrutura e composição da comunidade de organismos fotossintetizantes encontrados nos ambientes aquáticos e que são capazes de proporcionar gosto e odor desagradáveis na água.

Com a eutrofização de mananciais ocorre o aparecimento de florações de algas e cianobactérias. As cianobactérias são os organismos que emitem compostos odoríferos classificados como gramíneo, terra e mofo, entre outros. Em condições ambientais favoráveis, as cianobactérias acabam apresentando crescimento exagerado, ocasionando o fenômeno conhecido como floração ou "*bloom*" (Zamora *et al.*, 2008; Persson, 1995), normalmente formando manchas na superfície da água (figura 1). *Blooms* de algas e cianobactérias são considerados prejudiciais, causando problemas para várias atividades, como recreação, harmonia paisagística e preservação de

ecossistemas. Também, podem produzir compostos que são tóxicos a humanos e animais (Kenefick *et al.*, 1992). Os compostos liberados por esses organismos são de difícil remoção no tratamento convencional de água (Ferreira Filho e Marchetto, 2006; Suffet *et al.*, 1995).



Figura 1: Ocorrência de floração de cianobactéria em manancial de abastecimento público. *Fonte: autor.*

A Portaria do Ministério da Saúde nº518, de 24 de março de 2004, que estabelece padrões de potabilidade da água, define cianobactérias como microorganismos procarióticos autotróficos, ou cianófitos (algas azuis), capazes de ocorrer em qualquer manancial superficial, especialmente naqueles com elevados níveis de nutrientes, podendo produzir efeitos adversos à saúde. Essa mesma portaria estabelece que as companhias de saneamento devem monitorar as condições dos mananciais para detectar a presença de cianobactérias e também verificar as concentrações da toxina microcistina na água tratada. Essas novas exigências têm requerido que as empresas de saneamento se equipem, em termos de recursos humanos e materiais, para o atendimento adequado da legislação.

Episódios de florações de cianobactérias vêm se tornando cada vez mais comuns, principalmente nas épocas mais quentes do ano, trazendo inúmeras dificuldades para o tratamento da água potável.

As florações podem ocorrer durante algumas horas ao longo de um dia, ou serem de maior duração. Há registros em que episódios de florações se estenderam durante vários meses, em lagos e represas (Azevedo *et al.*, 1994). Tem-se observado que as florações são cada vez mais frequentes nos ambientes aquáticos lênticos continentais de clima tropical, onde as temperaturas elevadas estimulam seu desenvolvimento. No

entanto, florações também têm sido registradas em rios, no mar e em estuários das mais diversas regiões do mundo, independente do clima (Esteves, 1998).

O desenvolvimento destas florações de algas e cianobactérias é uma das consequências do desequilíbrio entre as atividades de organismos produtores e consumidores em ecossistemas aquáticos lânticos. O bom funcionamento desses ecossistemas depende do equilíbrio entre processos como fotossíntese, respiração e produção e degradação de material orgânico. A presença de nutrientes no ambiente aquático é fator essencial para o aparecimento e crescimento das algas e das cianobactérias. Na ausência destes, ou de um deles, o desenvolvimento de organismos não é observado (Ho *et al.*, 2007).

As florações de algas e cianobactérias, conjuntamente com os actinomicetos foram, durante o século passado, referidos como os organismos de maior relação com problemas de gosto e odor em águas de abastecimento.

Pesquisas de opinião pública sobre qualidade da água potável mostram que muitas reclamações decorrem da presença de gosto e odor na água (MWH, 2005). Em estudo realizado por McGuire (1995), o autor aponta que o aparecimento de gosto e odor na água de abastecimento público causa dúvida nos consumidores com relação a qualidade sanitária da água.

O sabor e odor são considerados em conjunto, pois geralmente a sensação de um origina-se do outro. São de difícil avaliação, por serem sensações subjetivas causadas por impurezas dissolvidas, frequentemente de natureza orgânica (Eckenfelder, 1973).

Segundo a AWWA (1995), a presença de gosto e odor em águas de abastecimento pode ser ocasionada por vários motivos, dentre os quais:

- Presença de constituintes inorgânicos em concentrações elevadas tais como ferro, cloreto, sulfato, gás sulfídrico, entre outros.
- Presença de compostos orgânicos originários de fontes antropogênicas (fenóis, nitrofenóis) e demais compostos aromáticos (tetracloroeto de carbono, tetracloroetileno, etc.).
- Presença de compostos originados do processo de tratamento. Em geral, problemas desta natureza estão associados à ação do agente oxidante e ou desinfetante e suas reações com compostos orgânicos que podem ser de origem biogênica e ou antropogênica.
- Presença de compostos originados no sistema público de distribuição de água. Dependendo de suas condições físicas, é comum que estas apresentem concentrações elevadas de ferro e manganês, que podem causar gosto metálico a água distribuída. O crescimento de microorganismos nas redes de distribuição também tem

sido causa de inúmeros problemas de sabor e odor, bem como a presença de altas concentrações do próprio agente desinfetante.

- Presença de compostos orgânicos originários de fontes biogênicas. Conforme já mencionado, inúmeros microorganismos podem produzir compostos orgânicos que, sobre certas condições, são liberados para o meio. Estes compostos orgânicos são responsáveis por vários problemas de gosto e odor em águas de abastecimento, sendo os mais difíceis de serem removidos.

Dentro da comunidade fitoplanctônica encontram-se presentes diferentes espécies responsáveis por conferir sabor e odor à água. As várias espécies de cianobactérias capazes de produzir sabor e odor na água são as incluídas nos gêneros: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria*, *Microcystis*, entre outros (Kenefick *et al.*, 1992; Bendati *et al.*, 2005). As cianobactérias formam um grupo especialmente importante porque produzem compostos como MIB e geosmina e apresentam potencial para emissão de substâncias tóxicas. Estes compostos estão recebendo atenção das companhias de abastecimento em todo o mundo, devido a deterioração que causam nas características organolépticas da água (Ho *et al.*, 2007). Outra característica predominante nas cianobactérias é o seu crescimento intenso, que faz com que predominem no ambiente aquático (Kenefick *et al.*, 1992).

Na literatura existente sobre o gosto e odor em águas, muitos estudos foram e estão sendo realizados, porém houve apenas um refinamento de tecnologias e adição de detalhes para se ter um tratamento eficaz para remoção de gosto e odor da água (Persson, 1995). Conforme relatado em publicação da AWWA (1995), a grande evolução na identificação e tratamento de problemas de gosto e odor em águas de abastecimento ocorreu em 1965, quando os pesquisadores Gerber e Lechevalieri isolaram e identificaram o composto geosmina, produzido por culturas de actinomicetos. Mais tarde, em 1969, Gerber isolou um segundo composto, denominado 2-metilisoborneol (MIB), também produzido por culturas de actinomicetos. O olfato humano é extremamente sensível aos compostos semi-voláteis MIB e geosmina, podendo ser detectados na água em concentrações abaixo de 10 e 5 partes por trilhão (ppt), respectivamente (Young *et al.*, 1996).

A tabela (2) apresenta algumas características de MIB e geosmina, enquanto que a figura (2) mostra as fórmulas estruturais destes compostos. Observa-se que MIB e geosmina são álcoois terciários, isto é, possuem carbono terciário em suas moléculas, o qual as torna muito estáveis.

Tabela 2: Características físico-químicas de MIB e geosmina.

PROPRIEDADE/COMPOSTO	GEOSMINA (1,10-dimetil-9-decalol)	MIB (2-metilisoborneol)
Odor/Sabor	Terra	Mofo
Massa Molecular (g/mol)	182	168
Solubilidade (mg/L) 25 °C	150,2	194,5
Pressão de Vapor (atm)	$5,49 \times 10^{-5}$	$6,68 \times 10^{-5}$
Constante de Henry (atm.m <sup>3</sup> /mol)	$6,66 \times 10^{-5}$	$5,76 \times 10^{-5}$

Adaptado de Young (1996).

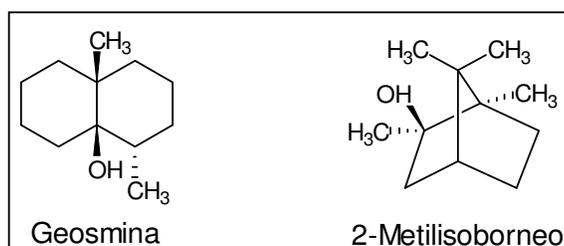


Figura 2: Fórmulas estruturais dos compostos MIB e geosmina.

Apesar de aparentemente não apresentarem toxicidade, MIB e geosmina são percebidos pelos consumidores em níveis muito baixos (Suffet *et al.*, 1999). Isto tem se tornado um problema sério para as companhias de abastecimento, uma vez que, os processos usados no tratamento convencional da água têm se mostrado insuficientes para remoção de geosmina e de MIB dissolvidos, a níveis adequados.

Como agravante, a remoção dos compostos passíveis de conferir sabor e odor às águas de consumo humano tem tornado cada vez mais onerosa à operação das estações de tratamento, uma vez que exige maiores dosagens de produtos químicos, a necessidade da utilização de produtos alternativos – como o próprio CAP (carvão ativado em pó), a redução das carreiras de filtração, a perspectiva de implantação de etapa auxiliar no tratamento como injeção de ar/flotação e análises sofisticadas capazes de identificar determinados compostos responsáveis por problemas desta natureza em corpos d'água com elevado grau de eutrofização (MWH, 2005).

É sabido que águas naturais de boa qualidade, com baixa turbidez e cor, odor e sabor não objetáveis, baixa concentração de microorganismos e ausência de compostos químicos reduzem os custos da potabilização, mesmo quando do emprego da tecnologia convencional de tratamento. A presença na água bruta de compostos químicos passíveis de exigir tratamentos específicos há sempre de encarecer o custo unitário da água tratada.

Estudos tem sido realizados por diversos investigadores sobre os problemas relativos a MIB e geosmina. Em uma destas pesquisas, realizada em aquedutos no leste da Califórnia, foram observadas florações de cianobactérias com concentrações de geosmina e MIB de 48ng/L e 78ng/L, respectivamente. Os episódios de florações estavam presentes em todos os pontos de captação de água da cidade causando preocupação quanto a qualidade da água potável (Izaguirre e Taylor, 1995).

Outros episódios de florações com presença de MIB e geosmina na água ocorreram no Lago Silverwood, a profundidades de até 3m, atingindo concentrações de 40ng/L de MIB. Os níveis de geosmina foram mais baixos e o aparecimento destes compostos se deu na época de altas temperaturas (Izaguirre e Taylor, 1995).

Levantamento realizado em 2000, contemplando mais de 160 sistemas de abastecimento de água nos EUA e Canadá, apontou que 44% das reclamações dos consumidores advieram de problemas de sabor e odor e 45% de cor e turbidez. Neste contexto, se destacaram o MIB e a geosmina (Reiss, 2006). O autor observou que a problemática do gosto e odor em água foi intensificada nas épocas mais quentes. O autor afirma que a qualidade da água nos mananciais superficiais varia muito com as estações do ano e com os níveis de compostos orgânicos e sólidos dissolvidos na água. Populações perenes de cianobactérias e algas são mais observadas em áreas tropicais como no Brasil e na Austrália.

Estudos recentes no Brasil têm demonstrado a ampla ocorrência de florações de cianobactérias, onde a maioria dos casos de problemas ocasionados por gosto e odor foram devidos a presença de MIB e geosmina na água, associados a essas florações. Em 2004, a intensa estiagem provocou redução no nível das águas do Lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. A disponibilidade de nutrientes, associada à ausência de chuva, favoreceu o desenvolvimento da cianobactéria *Planktothrix mougeotti*. A presença de elevadas densidades desses organismos foi relacionada à produção de substâncias causadoras de gosto e odor (especialmente MIB e geosmina). Houve grande número de reclamações com relação a qualidade da água potável distribuída. O evento de floração de algas no Lago Guaíba, ocorrido em 2004, teve repetição em janeiro de 2005, associado novamente a uma situação de estiagem no estado do Rio Grande do Sul (Bendati *et al.*, 2005).

Nesses casos, uma das ações efetivas realizada pelas ETA's para garantir que o tratamento de água se mantenha com a qualidade necessária no produto final, envolve principalmente a adição de carvão ativo em pó, em uma dosagem que varia entre 20ppm até 40ppm (Bendati *et al.*, 2005).

Compostos, como ferro e manganês, também merecem especial atenção com relação à qualidade de água. Estes compostos, em certas quantidades, podem conferir gosto, odor e cor à água potável, levando a sua rejeição.

Dependendo das concentrações, ferro e manganês podem propiciar uma coloração amarelada e turva, ou escura à água, acarretando ainda um sabor amargo e adstringente (Macêdo, 2001). Embora esses compostos, quando presentes na forma de insolúveis, possam ser removidos com facilidade nos processos comumente empregados nas estações do tipo convencional, as remoções de sais do tipo ferroso e manganoso encontram maiores dificuldades (Von Sperling, 2005). Geralmente o manganês está presente em águas brutas como bicarbonato. Sua concentração é normalmente baixa, podendo variar de 0 a 5ppm (Bresaola e Sampaio, 1996).

Outro composto que pode causar odor e problemas de gosto, mesmo a baixas concentrações, é o sulfeto de hidrogênio. O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor que tem um odor semelhante a ovo podre e é ligeiramente mais pesado que ar. Em água, sulfeto de hidrogênio molecular é formado a partir da redução do gás sulfídrico, que dissolve e dissocia-se de acordo com as reações de ionização reversíveis:



Os sulfetos podem ser encontrados nas águas de abastecimento captadas de águas subterrâneas e superficiais represadas. A produção de sulfetos se dá durante a redução de sulfatos em ambientes anaeróbios. Neste processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de bactérias anaeróbias (Kim *et al.*, 1997).

Devido ao grande problema de gosto e odor, tanto sulfetos, ferro e manganês, quanto MIB e geosmina devem receber especial atenção por parte das companhias de tratamento e distribuição de água, em favor de um tratamento eficaz e produção de uma água potável livre destes compostos.

Enquanto a maioria dos parâmetros de qualidade de água encontra-se com os valores máximos permissíveis estabelecidos, as análises de sabor e odor apresentam dificuldade intrínseca relacionada à variedade de compostos químicos que não causam malefícios à saúde, mas que se constituem nas reclamações mais recorrentes dos consumidores.

Diante disso, deve-se ter uma maior preocupação em se evitar a poluição e a degradação dos corpos d'água e, conseqüentemente, o desenvolvimento das

cianobactérias, minimizando a ocorrência de compostos odoríferos na água potável distribuída.

### **3.2 Remoção de compostos odoríferos no tratamento convencional (ciclo completo) da água**

Os riscos, inerentes a qualidade da água de abastecimento, devem ser minimizados ao máximo. Isto pode ser alcançado com a escolha do manancial, com a preservação do local e com a aplicação de tecnologias adequadas de tratamento, para que a água atenda aos padrões de potabilidade e esteja livre de substâncias indesejáveis. A água para consumo humano deve seguir padrões de potabilidade estipulados pela legislação vigente. No Brasil os padrões de potabilidade da água são regulamentados pela Portaria nº518, de 24 de março de 2004, do Ministério da Saúde (Brasil, 2004).

Sob essa perspectiva, dependendo dos níveis de poluição dos mananciais utilizados, os sistemas convencionais de tratamento de água, contemplando as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção, podem apresentar dificuldades para produzir uma água potável de qualidade e, assim, ser insuficientes para torná-la segura para consumo humano (Ferreira Filho e Marchetto, 2006).

Segundo Bursill (2001), o tratamento de água para consumo humano deve ter como metas:

- Garantir a produção de água segura;
- Proporcionar água esteticamente agradável;
- Assegurar que a tecnologia empregada não causará a presença de compostos indesejáveis após o tratamento.

Existem várias alternativas tecnológicas para que estas metas sejam alcançadas, porém, existe uma contínua investigação científica sobre a solução de problemas específicos de qualidade da água de mananciais, principalmente após a descoberta de potenciais novos contaminantes e sub-produtos do próprio tratamento.

Os projetos de ETA's convencionais têm considerado como principais objetivos a otimização dos processos de remoção de material particulado e cor aparente, bem como a produção de água segura do ponto de vista microbiológico e químico. Porém, não contemplam tratamentos específicos para compostos presentes na água que causam gosto e odor, como o MIB e a geosmina.

Atualmente, os processos de tratamento convencionais podem ser divididos em físicos, químicos e físico-químicos. Nos processos físicos, não há adição de reagentes, sendo o contaminante removido por barreira física ou gravidade. Exemplos incluem a

floculação, a sedimentação, a flotação, a filtração e a desinfecção por radiação ultravioleta. Nos processos de tratamento químico há adição de reagentes que promovem a ocorrência de reações que alteram as concentrações das impurezas. Nesta categoria, incluem-se a coagulação, a correção da alcalinidade e dureza da água, a remoção do ferro e manganês, a correção da agressividade da água, a desinfecção com cloro e ozônio e as remoções de nitratos e metais. Nos processos físicos e químicos incluem-se a adsorção em carvão ativado e a coagulação (Di Bernardo e Paz, 2008).

Dentro destes tipos de tratamento há uma série de esquemas possíveis, propostos por diversos autores, que deverão cumprir tanto as exigências em termos de necessidade de tratamento, como de disponibilidade de água tratada, de forma a distribuir água às populações com a qualidade e a quantidade necessárias. Porém, tratamentos convencionais da água têm se mostrado inadequados para a remoção total da geosmina e de MIB (Di Bernardo e Paz, 2008). Pesquisas sobre remoção de MIB e geosmina em plantas de tratamento de água potável têm indicado que os mínimos removidos através de um sistema convencional de tratamento (coagulação/floculação/sedimentação/filtração) são 12% e 21%, respectivamente para geosmina e MIB (Kim *et al.*, 1997).

Todos os esquemas de tratamento anteriormente referidos são designados por tratamento convencional da água, uma vez que utilizam tecnologias que já provaram, ao longo dos anos, a sua eficiência. Há, no entanto, um conjunto de tecnologias, designadas de não convencionais, que tem se mostrado muito promissoras.

No caso de ferro e manganês, diferentes processos para a remoção desses elementos são conhecidos, como: filtração, troca iônica, estabilização com polifosfatos e zeólito de manganês.

Os compostos insolúveis desses sais, na forma férrico e mangânico respectivamente, podem ser removidos com maior facilidade, em estações de tratamento de água (ETA's) do tipo convencional, do que na forma de sais solúveis, ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e manganoso ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Entre os processos possíveis de serem utilizados tem-se o processo de oxidação, para a formação do precipitado e é, normalmente, o mais apropriado, podendo ocorrer através de processos de aeração, ou por meios químicos, com compostos de cloro, permanganato de potássio, o peróxido de hidrogênio, e outros (Di Bernardo e Paz, 2008).

Para o ferro e o manganês, uma eficiente remoção envolve não só uma cuidadosa consideração do caráter da água bruta, como a seleção de um dos processos disponíveis que melhor atenda às condições locais.

Já as espécies de sulfeto de hidrogênio podem ser removidos efetivamente por processos de tratamento como a aeração, por serem compostos voláteis. Sulfetos

possuem constante de Henry de 0,115M/atm (Nazaroff *et al.*, 2001) e a eficiência de sua remoção depende do pH. Com aumentos de pH, a aeração fica menos efetiva porque há menos sulfetos na forma de H<sub>2</sub>S (Wang *et al.*, 2004).

De acordo com Brasil (2004), o ferro e o manganês são compostos que também devem ser analisados e controlados devido ao potencial de formação de cor e, juntamente com sulfetos, de conferir gosto e odor à água (Eckenfelder, 1973). Do ponto de vista sanitário, nas concentrações comumente encontradas, não são conhecidos efeitos adversos à saúde. A Portaria MS nº518 estabelece concentrações máximas recomendadas de ferro, manganês e sulfetos na água potável de, respectivamente, 0,3mg/litro, 0,1mg/litro e 0,05mg/litro. Essa limitação, entretanto, é feita devido a razões estéticas.

Com os processos que constituem o sistema de tratamento convencional, em geral, pode-se garantir água potável segura do ponto de vista microbiológico e sanitário. Porém, a presença de gosto e odor causa transtornos e rejeição por parte da população e isso veio a se tornar um dos grandes problemas atuais de tratamento de água.

No estudo realizado por (Bendati *et al.*, 2005) relativo à floração de *Planktothrix mougeotii* no Lago Guaíba em 2004, foram registradas concentrações de MIB de 1985ng/L na água bruta, sendo que após o tratamento convencional ainda se manteve um residual de 838ng/L. A concentração de geosmina detectada foi de 17ng/L na água bruta e 5,5ng/L na água tratada na saída da ETA. Tais resultados indicaram que o processo de tratamento de água, no sistema convencional não estava removendo de forma suficiente os compostos causadores de gosto e odor.

### **3.3 Processos alternativos ao tratamento convencional**

Com o constante aumento da poluição hídrica, houve avanços nos controles de concentração de compostos químicos e biológicos na água. Com o objetivo de diminuir poluentes microbiológicos e químicos e, principalmente, fornecer uma água potável livre de gosto e odor, outras alternativas de tratamento têm sido integradas ao sistema convencional. Entre estes, encontram-se os processos de oxidação química com ozônio, a adsorção em carvão ativado, processos de biofiltração, filtração em membranas e arraste com ar ou *air-stripping* (MWH, 2005; Ferreira Filho e Alves, 2006).

De maneira geral, inconvenientes práticos têm limitado a aplicação destas técnicas, principalmente relacionados com o elevado preço da produção de ozônio e dos sistemas de membranas, as inúmeras reações paralelas viabilizadas pela reatividade do cloro e a extrema morosidade de processos de oxidação biológica. Sabe-se que tanto a

geosmina como o MIB persistem na água após cloração (Kenefick *et al.*, 1992; Izaguirre e Taylor, 1995).

Dado que os problemas de gosto e odor podem ser de diferente natureza, também as técnicas de tratamento tenderão a ser diferenciadas. Em função disto, a fim de que seja possível definir as alternativas de tratamento mais adequadas na solução de um problema de gosto e odor específico, faz-se de extrema importância o conhecimento da causa da geração do gosto e odor na água (MWH, 2005).

Segundo Ferreira Filho e Marchetto (2006), até o início do século passado, a única operação unitária componente das estações de tratamento de água era a etapa de filtração, que tinha o objetivo principal de remover partículas coloidais que pudessem trazer prejuízos a sua aceitação pela população. Pode-se dizer que o fornecimento de uma água de abastecimento segura, do ponto de vista microbiológico e esteticamente agradável, foi o principal objetivo na operação de estações de tratamento de água até meados de 1920.

Investigações vêm sendo realizadas sobre processos de oxidação e absorção para compostos causadores de gosto e odor na água (como MIB e geosmina) mesmo a baixas concentrações, porém não se tem ainda muitos dados publicados na literatura (Zamora *et al.*, 2008). Sabe-se que MIB e geosmina são compostos relativamente estáveis, quimicamente e para a degradação biológica, e podem persistir dissolvidos na água por muito tempo (Ho *et al.*, 2007) sendo de difícil oxidação (McGuire e Gaston, 1988; Elhadi *et al.*, 2004; Jung *et al.*, 2004).

Em alguns estudos foram obtidas eficiências maiores que 70% na remoção de compostos odoríferos quando empregados processos de tratamentos que incluem oxidação, sorção por carvão ativado e biodegradação. Diante disso, vem ocorrendo a intensificação na utilização destas tecnologias mais avançadas para remoção de compostos odoríferos e aprimoramento daquelas já estudadas (Watson *et al.*, 2000 e Zamora *et al.*, 2008).

Kim *et al.* (1997) testaram processos oxidativos para remoção de MIB e geosmina da água para consumo público. Os oxidantes utilizados foram  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2O_2$ , UV e  $KMnO_4$ . Também foram feitos estudos de remoção de MIB e geosmina por adsorção em carvão ativado granular em uma torre em conjunto com ozonização. O processo apresentou remoção de 63% para geosmina e 66% para MIB em relação a água de abastecimento.

Em outros estudos realizados com água contendo MIB e geosmina foram utilizadas diversas formas de membranas com tamanhos de poro de  $0,45\mu m$  até  $5\mu m$  que resultaram em informações importantes para tratamentos complementares aos convencionais (Izaguirre e Taylor, 1995).

Diante disso, para remoção efetiva dos contaminantes e sub-produtos do tratamento, faz-se necessário o conhecimento e a implementação de alternativas ao tratamento convencional que proporcionem a melhoria da água de abastecimento com baixo custo e rápidas respostas (Watson *et al.*, 2000; Di Bernardo e Paz, 2008). Algumas destas tecnologias são apresentadas a seguir.

### 3.3.1 Aeração

A aeração é uma operação unitária que proporciona um bom contato entre a água e o ar, ocasionando transferência de gases e substâncias voláteis/semi-voláteis entre as duas fases. A taxa, na qual a transposição ocorre, é o resultado das concentrações relativas do contaminante no ar e na água e do contato entre as fases. As quantidades relativas de substâncias voláteis contidas no ar e na água e suas concentrações na água, no que se refere aos seus pontos de saturação, são fatores que controlam a taxa sob o qual a troca ocorre (AWWA, 1990).

Na aeração, além da transferência de gás, também ocorre a transferência de massa entre as fases. A quantidade de massa que o sistema gás-água troca é devido a forças de difusão e, para ocorrer essa troca, deve existir um gradiente de concentração entre as duas fases (Foust, 1982).

Assim, esta operação unitária pode ser dividida em dois métodos de transferência de massa: dessorção e absorção. Na dessorção ou *stripping*, a remoção de uma substância da água se dá pela aplicação de ar através da corrente líquida; já na absorção, a aeração é usada para transferir uma substância do ar ou de uma fase gasosa para a água (McGuire, *et al.*, 1981). Considerando a teoria da transferência de gases, estes podem ser transferidos do ar para a água, e vice-versa, se forem solúveis.

Esta tecnologia foi, por muito tempo, usada em tratamento de água para a remoção de combinações de gosto e odor causados pela presença de ferro e manganês e compostos voláteis (Eckenfelder, 1973). Há muitos anos, a aeração é prevista nos casos em que a água contém gás carbônico em excesso, ácido sulfídrico, ferro dissolvido facilmente oxidável e substâncias voláteis aromáticas de origem vegetal acumuladas em grandes represas (Richter e Azevedo Netto, 1991).

Neste processo, muitos fatores afetam a transferência de oxigênio. A eficiência da aeração é estimada sobre condições padrões, como a temperatura, a saturação de oxigênio e o nível de oxigênio dissolvido (Eckenfelder, 1973). Segundo Wang *et al.* (2004), a taxa de transferência de gás com aeração depende da concentração de contaminantes na água ou ar como também temperatura, pH e do grau de agitação.

A aeração é diretamente influenciada pela constante de Henry das substâncias presentes. De acordo com a Lei de Henry, a concentração de qualquer gás que se encontra dissolvido na água é proporcional à pressão parcial exercida pelo gás na interface ar-líquido (Lalezary *et al.*, 1984). Portanto, a solubilidade de um gás é estabelecida pela concentração de equilíbrio dos gases na água, que é função da constante de Henry do gás e da pressão parcial na interface ar-água (Mertooetomo *et al.*, 1993). A velocidade de transferência de massa através da interface depende do gradiente entre as concentrações de equilíbrio (Foust, 1982).

Alguns compostos solúveis podem ser facilmente removidos da água sempre que tiverem baixas pressões de vapor, resultando em uma rápida transferência. Quando há baixas concentrações do contaminante é melhor utilizar a constante de Henry para expressar o equilíbrio entre as fases (Lalezary *et al.*, 1984). Supondo-se que a concentração do contaminante no ar seja zero, este deixará a fase líquida para a fase gasosa, se houver oportunidade de contato entre as superfícies ar-água (Mertooetomo *et al.*, 1993).

A equação (3) ilustra uma das formas de expressar a Lei de Henry:

$$K_H = \frac{C_{equil}}{P_{gás}} \quad (3)$$

Sendo  $K_H$  = constante de Henry para o gás (M/L<sup>3</sup>.atm)

$C_{equil}$  = a concentração de equilíbrio do gás dissolvido na água (M/L<sup>3</sup>)

$P_{gás}$  = pressão parcial exercida pelo gás (atm)

Para compostos como o ferro e o manganês a aeração pode causar a precipitação destes compostos na água quando esta estiver livre de matéria orgânica. Quando material orgânico estiver presente, podem se formar compostos complexos que não precipitam satisfatoriamente (AWWA, 1990) prejudicando a remoção do ferro e do manganês.

O processo de aeração é uma aplicação de pré-tratamento excelente e muito comum para a remoção de ferro. Primeiro, óxidos de ferro passam do estado ferroso (Fe<sup>2+</sup>) para o estado férrico (Fe<sup>3+</sup>), ou seja, há conversão do ferro de uma forma solúvel (Fe<sup>2+</sup>) para uma forma não solúvel (Fe<sup>3+</sup>) o qual precipita na água. A remoção de ferro é realizada por sedimentação e filtração do precipitado. Para o manganês, a oxidação converte Mn<sup>2+</sup> para Mn<sup>4+</sup> quando o pH for maior que 9 (Wang *et al.*, 2004).

Para realização da aeração podem ser utilizados equipamentos como aeradores ou difusores (Richter e Azevedo Netto, 1991) que promovem um contato do ar com a

água pela adição de oxigênio. Estes equipamentos são constituídos por unidades de difusores de ar, sistemas de aeradores por turbinas e de superfície onde há uma grande turbulência do líquido para manter um bom contato entre a fase líquida e o ar (Eckenfelder, 1973).

Os fatores críticos que determinam a eficiência de aeração incluem: tempo de aeração, relação de área de superfície de arejamento e volume de água e ventilação. Estes fatores têm ligação direta com o tipo físico do equipamento de aeração a ser utilizado. Normalmente, dois tipos são usados: exposição de filmes de água e introdução de pequenas bolhas de ar.

### **Aeradores cascata**

Existe uma grande variedade de aeradores e formas de aeração, podendo-se citar: aeradores dos tipos cascata e tabuleiro, de repuxo e de borbulhamento (Foust, 1982).

Gosto e odor em águas podem ser causados por combinações que incluem sulfeto de hidrogênio, metano, algas, óleos, fenóis, cresóis, e combinações de compostos voláteis (Wang *et al*, 2004). Alguns destes compostos podem ser removidos com a aeração simples, por exemplo, em aeradores cascata e de tabuleiros.

Segundo, Richter e Azevedo Netto (1991) a aeração em cascata é um processo satisfatório para remoção de sulfeto de hidrogênio, metano, compostos voláteis e precipitação de ferro e manganês, mas não o é para remoção de algas e óleos, fenóis, cresóis e compostos não voláteis.

Os aeradores tipo cascata são equipamentos que possuem plataformas circulares ou retangulares sobrepostas. Alguns aeradores funcionam pressurizados, porém, aqueles utilizados para tratamento de água operam a temperatura ambiente. Neste tipo de aerador, a transferência de massa depende do coeficiente de transferência de massa da água e da área superficial do aerador (Richter e Azevedo Netto, 1991).

As aplicações mais frequentes destes tipos de aeradores incluem a adição de oxigênio na água para proporcionar a oxidação do ferro e manganês e a remoção de gases e compostos voláteis, como o dióxido de carbono, ácido sulfídrico e o sulfeto de hidrogênio, tendo maior aplicação para pequenas estações de tratamento de água.

O princípio geral de um aerador cascata é espelhar a água o máximo possível e deixá-la correr sob obstáculos de maneira a produzir a turbulência e a trocar as substâncias que entram em contato com a atmosfera. A água, espalhada nas plataformas escorre em lâminas delgadas, por cima dos vertedouros à medida que cai de uma plataforma superior para uma inferior (Foust, 1982).

Segundo a Norma Brasileira de Projeto de Estação de Tratamento de Água (ABNT, 1992) as taxas de aplicação devem ser obtidas por meio de ensaios. Quando estes não são possíveis de realizar, os aeradores podem ser dimensionados pelos seguintes parâmetros:

- Aeradores tipo cascata, constituídas por, pelo menos, quatro plataformas superpostas, com dimensões crescentes de cima para baixo;
- Admitem no máximo 100m<sup>3</sup> de água por metro quadrado de área em projeção horizontal por dia.

Alguns estudos demonstraram haver vantagens energéticas no uso de aeradores superficiais, acima descritos, em relação a processos alternativos, como a torre de dessorção (AWWA, 1990).

Embora a aeração seja um processo comumente utilizado para remoção de gosto e odor, muitos compostos que conferem tais características à água não podem ser removidos via aeração, pois não são voláteis o suficiente para passarem da fase líquida para a fase gasosa. Quando a volatilidade é adequada, estas substâncias podem ser removidas por aeração em cascata, a temperatura e pressão ambiente.

Em resumo, alguns compostos orgânicos são voláteis, e, como resultado, a aeração seria um bom processo para remover estes compostos da água. Para combinações que são não voláteis, a adsorção seria melhor processo que aeração (Wang *et al*, 2004).

### **3.3.2 Dessorção gasosa**

A dessorção gasosa ou *air-stripping* inclui: aeração superficial, aeração por difusores e torres empacotadas (Verma *et al*, 1994). Esta operação é parte de um conjunto de processos em que ocorrem transferências de massa de uma fase para outra pela afinidade das substâncias com as fases envolvidas e diferença de volatilidade. Operações de transferências de calor e massa são um conjunto de técnicas nas quais se utilizam equipamentos destinados à separação de um ou mais componentes de uma mistura ou solução (McGuire *et al.*, 1981). As transferências de massa podem ocorrer por: absorção, do gás para o líquido; extração, de líquido para outro líquido; adsorção, de uma mistura gasosa ou líquida para um sólido; e por dessorção, de um líquido para o ar - que é o caso deste estudo.

Na operação de dessorção, uma corrente gasosa (ar, por exemplo) é alimentada continuamente pela parte inferior de um equipamento tipo torre. O líquido ingressa na torre em sua parte superior, escoando em contra-corrente com o fluxo de ar. O interior da torre é preenchido com um recheio. O ar sai da torre com um teor maior de contaminante,

enquanto que o líquido deixa a torre com menor concentração ou totalmente livre do contaminante, (figura 3) (Verma, *et al.*, 1994).

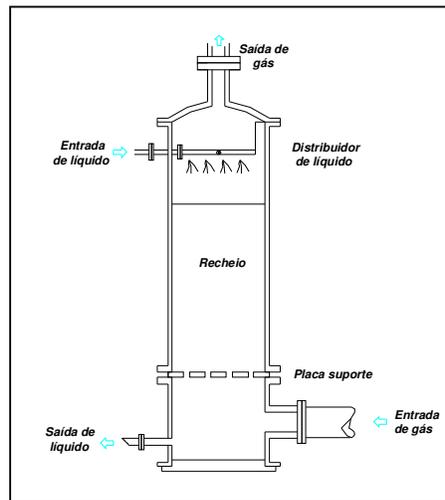


Figura 3: Esquema de funcionamento de uma torre de dessorção gasosa.

A dessorção gasosa é uma operação unitária utilizada no tratamento de água e efluentes para remoção de compostos como amônia, sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre, tricloroetileno, subprodutos da desinfecção e outros compostos voláteis e semi-voláteis. Esta técnica vem se apresentando como potencial alternativa para remoção de vários compostos causadores de gosto e odor na água. Porém, para compostos com baixa constante de Henry a eficiência do processo é limitada (Lalezary *et al.*, 1984).

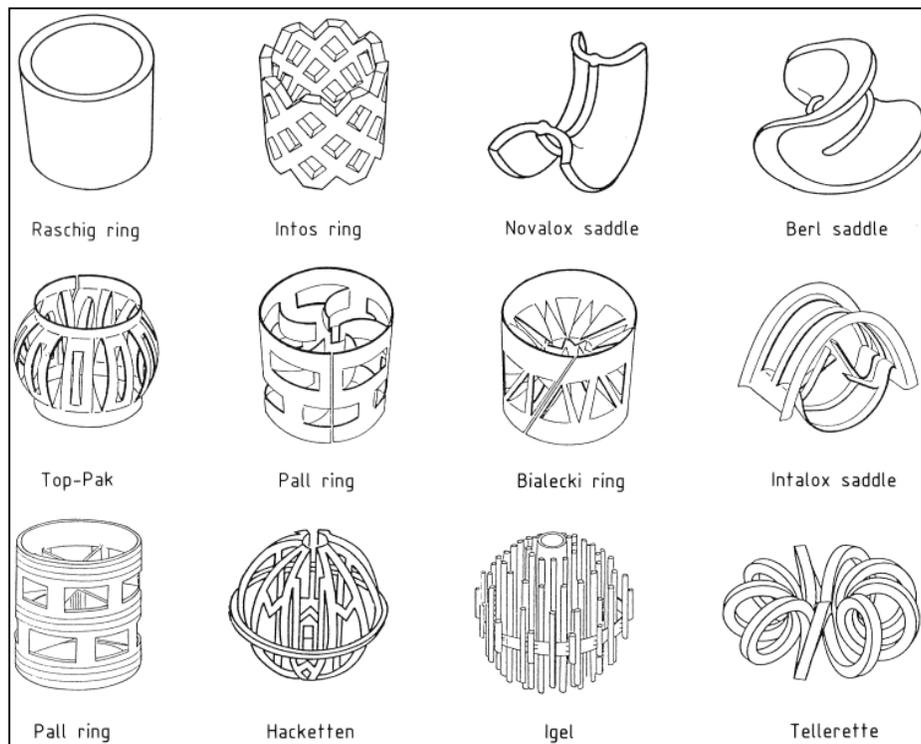
Dessorção gasosa tem se mostrado um processo bastante atrativo se comparado com outras tecnologias. *Stripping* é utilizado principalmente para remoção de contaminantes de alta volatilidade na água, sendo considerado um processo relativamente simples e suficiente para se manter um bom contato entre gás-líquido. Porém, alguns compostos são pouco voláteis e podem requerer o uso de equipamentos de remoção mais sofisticados (AWWA, 1990).

Os processos em colunas de dessorção que operam em contracorrente devem ocorrer em regime turbulento para que haja agitação suficiente, possibilitando aumento da taxa de transferência de massa por unidade de área, ajudando a dispersar um fluido no outro (McGuire *et al.*, 1981). Para haver a turbulência dentro dos sistemas de dessorção é comum o uso de recheios fabricados com material inerte. Estes conferem um contato maior entre a fase líquida e gasosa, pelo aumento de área superficial e, assim, possibilitando uma maior passagem dos contaminantes da água para o ar (Mertooetomo *et al.*, 1993).

Colunas recheadas, para proporcionar um contato entre as fases líquida e gasosa, são muito utilizadas em processos industriais. Uma típica coluna *air-stripping*

consiste em um cilindro contendo uma plataforma suporte para o material de empacotamento ou pratos de distribuição. O material de empacotamento, usualmente, são peças individuais randômicas de forma e tamanhos variados, que são dispostas sobre o suporte dentro de uma coluna de maneira aleatória. Este material pode ser de cerâmica, aço-inox ou materiais plásticos. Devido ao peso e ao custo, geralmente são utilizados materiais plásticos como recheios para operações de tratamento de água. Os recheios fixos também são utilizados e podem ser pré-fabricados e cuidadosamente colocados na torre (AWWA, 1990). Na figura (4) são apresentados várias ilustrações de tipos de materiais de empacotamento.

Em um sistema de *air-stripping* o fluxo contracorrente na coluna recheada é dividido em dois ou mais estágios, um de maior remoção e um de menor remoção, pois no sistema de dois estágios, da metade do caminho para cima da torre, o ar injetado que entra pelo fundo da torre poderia estar contaminado, com isso, o processo pode resultar em menor remoção dos compostos voláteis nessa parte da torre. Para que o processo se mantenha estável e também para que o balanço material seja realizado com sucesso, é necessário manter a vazão de alimentação do líquido sempre constante ou com poucas variações em uma torre de dessorção (Foust, 1982). Isso deve ocorrer, pois cada torre é projetada para uma determinada vazão.



Fonte: Foust, 1982.

Figura 4: Tipos de enchimento para coluna de recheio.

No processo de *air-stripping* deve-se ter cuidado com o crescimento de biofilme e depósito de sujeira no recheio da torre. Nesta situação, é possível que o ar que flui pela torre se contamine com impurezas do recheio, diminuindo a eficiência na remoção dos compostos voláteis. Também, na sua aplicação, pode ser impossível adquirir altas razões ar/água para transferir compostos relativamente não voláteis sem redução do líquido de carga e assegurando que o recheio se mantenha adequadamente inundado (Mertooetomo *et al*, 1993). Verma *et al*, (1994) obtiveram resultados que comprovam maior eficiência do processo utilizando-se altas relações ar/água o que deixa, segundo o estudo, a operação do sistema mais estável.

Tanto a pressão como a temperatura pode ter influência direta na eficiência de uma torre de dessorção. A pressão de ar na coluna tem um efeito direto na volatilidade relativa dos componentes, assim, mudanças de pressão podem afetar significativamente a composição do afluente do processo. No caso da temperatura, quando esta aumenta, a tendência é a de o soluto dissolvido no líquido sair deste e ir para o gás; o aquecimento expulsa o soluto do líquido, diminuindo a sua solubilidade. Quanto à pressão, ocorre o oposto. Quanto maior a pressão maior a solubilidade do soluto no líquido; a pressão é aliviada, o soluto tem menos obstáculo para passar para o gás (Mertooetomo *et al*, 1993). Assim, em geral, na dessorção, é mais interessante operar com temperatura alta e pressão baixa.

Outro aspecto a ser considerado na dessorção gasosa é que se o teor de soluto presente na água de alimentação geralmente é pequeno, ou seja, a solução líquida é diluída, a quantidade dessorvida não pode ser elevada, pois, mesmo que a eficiência de dessorção seja muito boa, não pode haver muito transporte de massa, uma vez que há pouco soluto a ser transportado (McGuire *et al*, 1981).

Particularmente, as torres recheadas *air-stripping* podem ser capazes de remover muito compostos orgânicos voláteis, porém sua aplicação envolvendo contaminantes que possuem baixa constante de Henry é limitada, tendo em vista que não são esperadas eficiências satisfatórias (Verma *et al*, 1994). O processo de dessorção apresenta maior eficiência na remoção de compostos com constantes de Henry maiores que  $10^{-3}$  atm.m<sup>3</sup>/mol (Lalezary *et al*, 1984). MIB e geosmina possuem constantes de Henry menores que  $10^{-5}$  atm.m<sup>3</sup>/mol. Assim, pode-se esperar que a dessorção não deva ser muito eficiente na remoção destes compostos.

A dessorção gasosa vem sendo objeto de pesquisas que visam avaliar a remoção de compostos odoríferos voláteis e semi-voláteis presentes na água (Suffet *et al*, 1995). Alguns destes estudos são descritos a seguir.

Kim *et al*. (1997) trabalharam com uma torre de *air-stripping* em uma planta piloto de 20m<sup>3</sup>/d constituída por tratamento convencional e adsorção em carvão ativado.

Expressões matemáticas de balanços de massa e equações cinéticas foram utilizadas para avaliar o desempenho da planta piloto. Os resultados se mostraram satisfatórios, cerca de 64% de remoção de MIB e geosmina, quando o sistema *air-stripping* foi operado conjuntamente com a adição de carvão ativado.

No estudo realizado por Mertoetomo *et al.* (1993), percebeu-se que as vantagens associadas com a aeração por *air-stripping* eram devidas a configurações das colunas, que proporcionam um contato mais íntimo entre as fases. Torres de dessorção bem projetadas e operadas têm alcançado eficiência razoável na remoção de compostos orgânicos moderadamente voláteis.

Mertoetomo *et al.* (1993) também demonstraram, em suas pesquisas, a eficiência em torre recheadas de *air-stripping* para remoção de compostos voláteis. Segundo o autor, altas eficiências foram obtidas para compostos menos voláteis e que isso só ocorreu quando foi utilizada alta relação ar/água em contracorrente dentro da coluna. No estudo do autor, foi examinada a eficiência do *stripping* para compostos com baixas constantes de Henry e com altas relações ar/água. Para tanto foram avaliados 6 compostos com constantes de Henry variando de 1,2 a  $1,1 \times 10^{-3}$  (atm.m<sup>3</sup>/mol). Os resultados demonstraram que 3 compostos com constantes de Henry variando de 1,2 a  $1,2 \times 10^{-1}$  obtiveram alguma remoção enquanto que os compostos com constantes de Henry variando de  $5,3 \times 10^{-3}$  a  $1,1 \times 10^{-3}$  (atm.m<sup>3</sup>/mol) não foram considerados compostos passíveis de remoção por *air-stripping*. Também foi concluído que os resultados obtidos do sistema semi-batelada são equivalentes aos obtidos de um sistema contínuo.

Wang *et al.* (2004) realizaram estudos de dessorção em coluna do composto cloreto de vinil, que possui elevada constante de Henry. Utilizaram uma relação de ar/água de 25:1 e obtiveram remoções de 97–99%.

No estudo de Lalezary *et al.* (1984), foi realizado um experimento com uma torre de vidro de 60cm, sendo ar comprimido injetado na coluna em contra-corrente com a água contaminada. A coluna foi operada a  $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Foram determinadas e comparadas as constantes de Henry para cinco compostos orgânicos causadores de gosto e odor na água: MIB, geosmina, 2-isopropil-3-metoxipirazina (IPMP), 2-isobutil-metoxipirazina (IBMP) e 2,3,6-tricloroanisole (TCA). Constatou-se que a eficiência de remoção destes compostos depende da concentração inicial destes. Os resultados mostraram que houve maior porcentagem de remoção quando utilizado maiores concentrações iniciais dos compostos. Os autores concluíram que *air-stripping* é um processo pouco eficiente para remoção destes compostos, pois os resultados foram insignificantes, menores que 1% e 5% em termos de remoção de MIB e geosmina, respectivamente. Assim, o processo pode ser efetivo apenas na remoção de compostos que possuem alta constante de Henry ( $>10\text{atm/M}$ ).

### 3.3.3 Separação em membranas

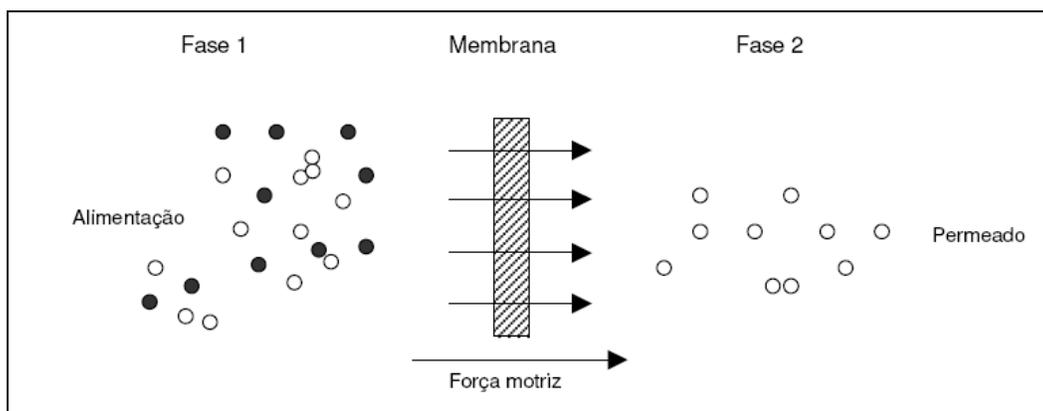
Tendo em vista a baixa qualidade da água dos mananciais próximos aos centros urbanos e a facilidade de operação, os processos de separação por membranas vêm sendo cada vez mais utilizados e passam a ser mais uma opção tecnológica para retenção de contaminantes que não são removidos pelos tratamentos convencionais (Mierzwa, 2006).

A filtração, de um modo geral, define-se como a separação de dois ou mais componentes de uma corrente fluida baseada, primeiramente, na diferença de tamanho entre o material particulado presente na água e a abertura da membrana. Convencionalmente, a filtração refere-se à separação de partículas sólidas de correntes líquidas ou gasosas (MWH, 2005). A filtração por membranas estende esta aplicação à separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e a separação de misturas gasosas.

Uma membrana característica é uma barreira que separa duas fases e que seletivamente transfere massa entre essas fases. A membrana tem assim, a capacidade de transportar determinados componentes mais eficazmente, retraindo outros que fazem parte da mistura de alimentação. É, portanto, uma barreira permeável e seletiva ou uma interface entre duas fases.

O que distingue o processo de separação de membranas de outras técnicas de separação é a utilização da fase de separação, a membrana. Esta fase introduz uma interface entre o volume das duas fases envolvidas na separação e pode originar vantagens de eficiência e seletividade (Mulder, 1997).

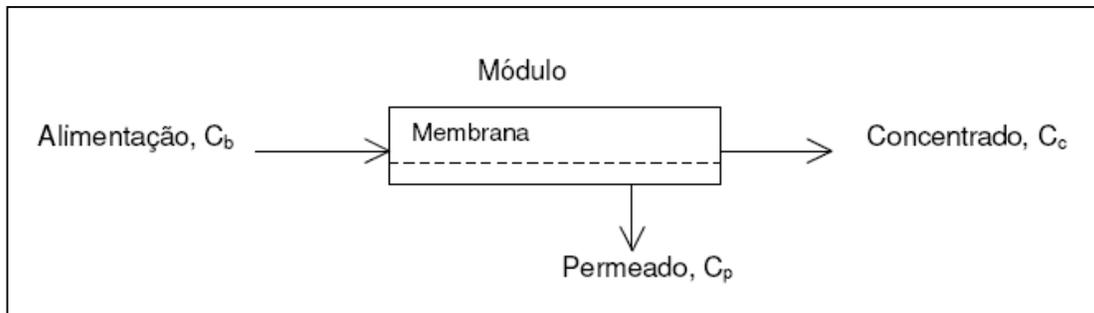
A figura (5) ilustra o funcionamento do sistema de membranas.



Fonte: Adaptado de Mulder, 1997.

Figura 5: Representação esquemática do processo de separação por membranas.

O processo de separação por membranas é caracterizado pelo fato da corrente de alimentação ser dividida em duas: a de concentrado e a de permeado. Isto implica que ou a corrente de concentrado ou a de permeado será o resultado da separação. As partículas e os solutos retidos na superfície são continuamente removidos no concentrado que flui tangencialmente ao longo da superfície da membrana. A solução clarificada flui através da membrana como permeado, conforme é ilustrado na figura (6).



Fonte: Adaptado de Foust, 1982.

Figura 6: Correntes no processo de separação por membranas.

Os sistemas de separação por membranas são geralmente constituídos por materiais sintéticos, porosos ou semipermeáveis, orgânicos ou inorgânicos, em espiral ou outra forma mais adequada para separar partículas sólidas de pequenos diâmetros, tais como: bactérias, vírus, moléculas orgânicas, compostos iônicos de baixo peso molecular e até gases (Mierzwa e Hespanhol, 2005).

Quatro são as configurações normalmente utilizadas para membranas: espiral, fibra de poros, tubular e pratos. Destas, somente a espiral e a fibra de poros são utilizados para tratamento de águas de abastecimento. A espiral é a mais comum e consiste em duas folhas planas de membranas separadas por suporte poroso em forma de envelope (AWWA, 1990).

As membranas são diferenciadas, de acordo, com o tamanho de poros e peso molecular do contaminante. Há quatro divisões, de acordo com o tamanho dos poros:

- Microfiltração
- Ultrafiltração
- Nanofiltração
- Osmose reversa

Em todas as configurações há aplicação de uma força motriz, que resulta em gradientes de pressão e concentração, fazendo com que a água passe através da membrana retendo os sólidos com peso molecular maior que o de corte. A passagem do fluxo pela membrana ocorre sempre paralela a ela, dentro de um vaso de pressão.

Existem ainda, as membranas utilizadas em eletrodialise, mas, neste caso, a força motriz indutora da separação é um potencial elétrico. Os processos de separação por membranas que operam por gradiente de pressão são apresentados na tabela (3).

Tabela 3: Características mais relevantes das membranas.

PROCESSO DE SEARAÇÃO	TIPO DE MEMBRANA	FORÇA MOTRIZ	MECANISMO DE AÇÃO	APLICAÇÕES
Microfiltração	Microporosa	Gradiente de Pressão: 0,1 a 1bar	Exclusão	Clarificação/ Filtração estéril
Ultrafiltração	Assimétrica	Gradiente de Pressão: 0,5 a 5bar	Exclusão	Separação de soluções macromoleculares
Nanofiltração	Assimétrica	Gradiente de Pressão: 1,5 a 40bar	Exclusão/Difusão	Separação de compostos orgânicos pequenos e sais divalentes
Osmose Reversa	Assimétrica filme denso	Gradiente de Pressão: 20 a 100bar	Difusão	Separação de micro solutos e sais monovalentes

Fonte: Adaptado de Scott (1995).

A figura (7) sumariza o intervalo de aplicação deste processo, a separação por tamanhos de soluções de líquidos ou de suspensões, os tamanhos típicos das partículas e peso molecular nas quais são mais efetivos.

Dimensão das partículas	Intervalo atômico/iônico		Intervalo de micro partículas			Intervalo de macro partículas	
	100	200	0.001	0.01	0.1	1.0	10.0
µm			1	10	100	1000	10000
nm							
peso molecular			10000	100000	500000		
solutos	sais aquosos		sílica coloidal		células de levedura		
	íons metálicos		açúcares		vírus		bactérias
			micro solutos		proteínas		
processos de separação por membranas	electrodialise		osmose inversa				
			nanofiltração		ultrafiltração		
	pervaporação		diálise		microfiltração		

Fonte: Adaptado de Mulder, 1997.

Figura 7: Intervalos de aplicação dos vários processos de separação por membranas.

Com o tempo, o desempenho das membranas pode mudar devido a compactação do material retido em sua superfície. A compactação aumenta com uma maior aplicação do fluxo de água, pressão e temperatura (AWWA, 1990). A maior parte da compactação ocorre nos primeiros anos de uso e é irreversível, por isso, um pré-tratamento adicional

do sistema pode ser importante para prevenir o entupimento prematuro da membrana que diminui a sua eficiência e vida útil (Foust, 1982).

Comparada ao tratamento convencional, os sistemas de membranas oferecem uma série de vantagens (Owen *et al.*, 1995; Dharmappa e Hagare, 1999):

(1) qualidade superior da água tratada, através da remoção de macromoléculas, protozoários, bactérias e vírus, alguns dos quais resistentes aos tratamentos químicos como cloração e ozonização;

(2) sistema mais compacto e modular, portanto facilmente adaptável às variações de qualidade e quantidade de água a tratar;

(3) fácil controle de operação e de manutenção;

(4) menor utilização de químicos, nomeadamente de alumínio (coagulante) e poliacrilamida (floculante); e

(5) menor produção de lodos, porém formam concentrados.

Além do tratamento de água, a tecnologia de membranas também tem sido utilizada em outras aplicações como, por exemplo, no polimento de efluentes industriais, lixiviados de aterro, produção de água ultra pura para fins industriais ou fins farmacêuticos e reutilização de água residuárias (Cheryan e Rajagopalan, 1998).

A figura (8) apresenta uma ilustração de uma membrana em espiral, aberta entre suas camadas.



Figura 8: Ilustração de uma membrana de nanofiltração.

Um dos sistemas de filtração que emprega membranas e está sendo utilizado como alternativa ao tratamento convencional de águas para consumo humano é a nanofiltração. Pesquisas realizadas com este processo tem demonstrado que se pode obter uma água de qualidade superior àquela alcançada por tecnologias de tratamento convencional (Reiss *et al.*, 1999a). Nanofiltração é particularmente efetivo na remoção de partículas sólidas com tamanho de poros da ordem de  $10^{-9}$ m, entre eles: compostos de

carbono orgânico, produtos da desinfecção e compostos orgânicos dissolvidos que agregam cor, gosto e odor na água (AWWA, 1995). As membranas de nanofiltração são capazes de remover compostos orgânicos com massa molecular variando entre 250 e 1000g/mol operando numa pressão entre 500KPa e 3,5MPa (EPA, 2003).

A nanofiltração possui *cut-off* molecular maior que o da osmose reversa e é efetiva na remoção de compostos dissolvidos e alguns íons (Mierzwa e Hespanhol, 2005). Neste processo se trabalha em alta pressão e, geralmente, as membranas de nanofiltração rejeitam íons divalentes (como  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ), contribuindo na remoção da dureza, mas deixam passar íons monovalentes (como  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ).

A porcentagem de água tratada, no sistema, que pode ser produzida a partir da água de alimentação é conhecida como recuperação. Recuperação é um fator importante para estimativas de custo de processos de membrana, medindo a eficiência de um sistema. Para sistemas de nanofiltração, a recuperação é, tipicamente, de 75% a 90% e se deve a características e propriedades de membrana e condições operacionais (Mierzwa, 2006).

Devido ao seu maior custo, em comparação com as tecnologias convencionais de tratamento de água, a nanofiltração ainda não tem sido muito utilizada para este fim no Brasil. Todavia, com a diminuição dos custos unitários de investimento, operação e manutenção nos últimos anos, esta tecnologia, em muitos casos, vem sendo competitiva com os processos convencionais de tratamento (Mierzwa, 2006).

Outros fatores, como a melhora operacional dos processos e o desenvolvimento de novas aplicações, têm sido referidos por alguns autores como causas do aumento da utilização de membranas (Owen *et al.*, 1995; Jacangelo *et al.*, 1995).

Com relação a água potável, estudos pilotos estão sendo realizados para analisar sua aplicabilidade e viabilidade comercial na remoção de orgânicos, remoção de sólidos, cor, gosto e odor e abrandamento de água (Mierzwa e Hespanhol, 2005). Membranas têm sido mais estudadas para aplicações em processos industriais do que no tratamento de água para consumo público (Wilbert *et al.*, 1998).

Ao nível do tratamento de águas doces superficiais para consumo humano têm sido desenvolvidos inúmeros trabalhos que pretendem otimizar o processo de separação, através de melhorias operacionais e redução nos custos de operação/manutenção. Estes englobam diversas componentes que vão desde o estudo dos tipos de módulos e membranas, da necessidade de pré-tratamento, do tipo de lavagem, das características da água bruta e dos processos de rejeição e colmatação das membranas.

A remoção de compostos odoríferos de águas de abastecimento por nanofiltração é pouco documentada na literatura (Reiss 2006). Os principais estudos desenvolvidos estão descritos a seguir:

Yoon *et al.* (2006) estudaram os processos de separação por membranas para a remoção de compostos causadores de alterações no sistema endócrino, fármacos e produtos de higiene pessoal. Na pesquisa, realizada em laboratório, foi avaliada a eficiência de remoção de 52 compostos com diferentes propriedades físico-químicas, pelos processos de nanofiltração e ultrafiltração, utilizando membranas com pesos moleculares de corte de 600g/mol e 8000g/mol, respectivamente. Foi observado que, em 90% dos compostos estudados, as remoções foram superiores a 80%.

Bruchet e Laîné (2005) investigaram processos com membranas para remoção de gosto e odor na água. O estudo foi realizado durante episódios que ocorreram no aquífero La Carnoye no norte da França. O autor mediu remoções de 74-88% para dioxinas e dioxolanes, o que foi considerado insuficiente considerando o tipo de contaminante presente.

No trabalho realizado por Reiss *et al.* (1999b), foram analisadas as remoções de MIB e geosmina no rio Hillsborough, Florida, USA. O manancial possui a qualidade de suas águas variando bastante dependendo da época do ano, sendo observada a elevação dos níveis de compostos orgânicos no verão. O autor utilizou um sistema de nanofiltração com membrana de acetato de celulose, tendo medido remoções de 65% a 40% para MIB e geosmina, respectivamente. Também foi analisado um sistema de nanofiltração com membranas de poliamida, que resultou em concentrações menores do que 1ng/L em todos os casos testados e para os dois parâmetros. Assim o estudo concluiu que a membrana de nanofiltração constituída de acetato de celulose removeu de 35-50% de MIB e geosmina, enquanto que a membrana de nanofiltração de poliamida removeu 99% de MIB e geosmina, representando o sistema com maior capacidade de remoção avaliado no estudo (Reiss *et al.*, 2006). Em todos os testes com nanofiltração as concentrações de MIB e geosmina ficaram abaixo do limiar de detecção do olfato humano. Ressalta-se que as concentrações iniciais utilizadas foram sempre menores que 20ng/L. Assim conclui-se que a nanofiltração obteve resultados significativos e consistentes na remoção de MIB e geosmina quando as concentrações iniciais foram baixas. Os dois sistemas de nanofiltração mostraram melhores remoções do que os tratamentos convencionais.

Reiss *et al.* (2006) avaliaram sistemas de membranas de micro e ultrafiltração. Dados coletados mostraram que o processo químico associado com coagulação/floculação/sedimentação removeu 71% de MIB do rio Hillsborough, enquanto que, microfiltração e ultrafiltração, com adição de baixa dosagem de coagulante, removeram somente 5 a 14% de MIB. Para a geosmina os processos de coagulação/floculação/sedimentação removeram 78%, enquanto que microfiltração e ultrafiltração removeram entre 28 a 42%. É possível que partículas de compostos

causadores de gosto e odor tenham sido removidas juntamente com os colóides nos dois processos.

Em outro estudo realizado por Reiss *et al.* (2006), foi avaliada a habilidade de remoção de MIB e geosmina por sistemas de filtração por membranas. Os sistemas de microfiltração e ultrafiltração conseguiram remover de 5 a 40% dos compostos MIB e geosmina presentes na água de um manancial superficial com elevada carga orgânica. Os testes pilotos com nanofiltração documentaram a remoção de compostos de gosto e odor no ambiente com remoções superiores a 90% de MIB e geosmina, os quais haviam sido introduzidos artificialmente na água para os testes.

Alt *et al.* (2005) usaram, em escala de bancada, sistemas de nanofiltração e osmose reversa para avaliar a remoção de MIB e geosmina de recurso superficial de Yuciapa Valley, Arizona. Nos testes realizados com nanofiltração e osmose reversa as remoções foram de 50 a 99%.

## **4 METODOLOGIA**

Para a realização dos experimentos, foram projetados e construídos protótipos de aeração em cascata, torre de dessorção gasosa e separação em membranas de nanofiltração. Os protótipos foram instalados na Estação de Tratamento de Água Lomba do Sabão, de propriedade do Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre, Brasil.

### **4.1 Água de abastecimento aos protótipos**

O reservatório da Lomba do Sabão é utilizado como uma das fontes para o abastecimento de água da cidade de Porto Alegre. Possui área de contribuição de 1428ha e volume médio do reservatório de 2.935.342m<sup>3</sup>. A população da área de drenagem deste reservatório era de 23.388 habitantes em 1999 (DMAE, 1999).

A água desta represa apresenta concentrações elevadas de ferro e manganês, principalmente nos períodos de temperaturas mais altas. Em épocas de verão têm sido observadas florações de cianobactérias e, conseqüentemente, o aparecimento de gosto e odor de terra e mofo na água (DMAE, 1999).

Nos últimos anos, a superfície do reservatório tem estado coberta por macrófitas, as quais causam um sombreamento no espelho d'água. Devido a isto, não têm ocorrido florações de cianobactérias, e as concentrações de MIB e geosmina têm permanecido baixas (Stefens *et al.*, 2007).

Assim, para realização dos experimentos, a água afluyente aos protótipos era captada desta represa e contaminada com 1200ng/L de MIB e 1200ng/L de geosmina. Esta contaminação era realizada em reservatório de 2500L que abastecia os protótipos.

A figura (9) mostra o local de captação da água bruta da ETA, mesmo local de captação da água que servia aos protótipos. A figura (10) apresenta o local da instalação dos protótipos.

### **4.2 Fluxo da água aos protótipos**

Para realização dos experimentos, a água bruta da represa era recalçada, através de uma tubulação de 40mm de diâmetro, para o reservatório de polietileno de 2500L, situado próximo aos protótipos. Antes de ingressar neste reservatório, a água recebia um tratamento preliminar para eliminação de sólidos mais grosseiros e impurezas que pudessem comprometer o funcionamento dos equipamentos subseqüentes. Este

tratamento era constituído por um filtro de areia, similar a um de piscina, com área de filtração de 0,19m<sup>2</sup> e por um filtro tipo Y para retenção de partículas maiores que 100µm.



Figura 9: Local da captação da água bruta para os protótipos.

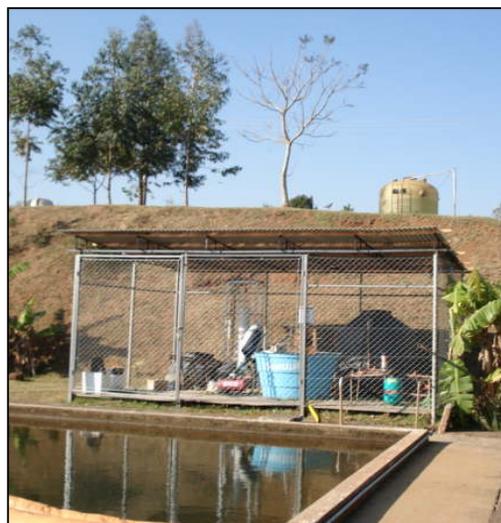


Figura 10: Local de instalação dos protótipos.

Depois da contaminação no reservatório com MIB e geosmina (1200ng/L cada), a água era bombeada para os três protótipos simultaneamente, sendo os efluentes conduzidos a tanques de armazenagem. Nestes tanques eram coletadas amostras para análises.

Após a utilização total da água contida no tanque de armazenamento, o mesmo recebia água bruta novamente para seu enchimento e a água era contaminada para servir aos protótipos nos experimentos seguintes.

A figura (11) mostra o fluxograma de funcionamento dos protótipos.

### **4.3 Protótipos**

#### **4.3.1 Aerador tipo cascata**

O protótipo de aeração foi projetado, construído e instalado conforme estudos previamente realizados junto à literatura e protótipos similares (Richter e Azevedo Netto, 1991). Este aerador, tipo cascata, foi construído com quatro plataformas circulares sobrepostas em acrílico. Estas taxas encontram-se dentro daquelas recomendadas pela ABNT (1992).

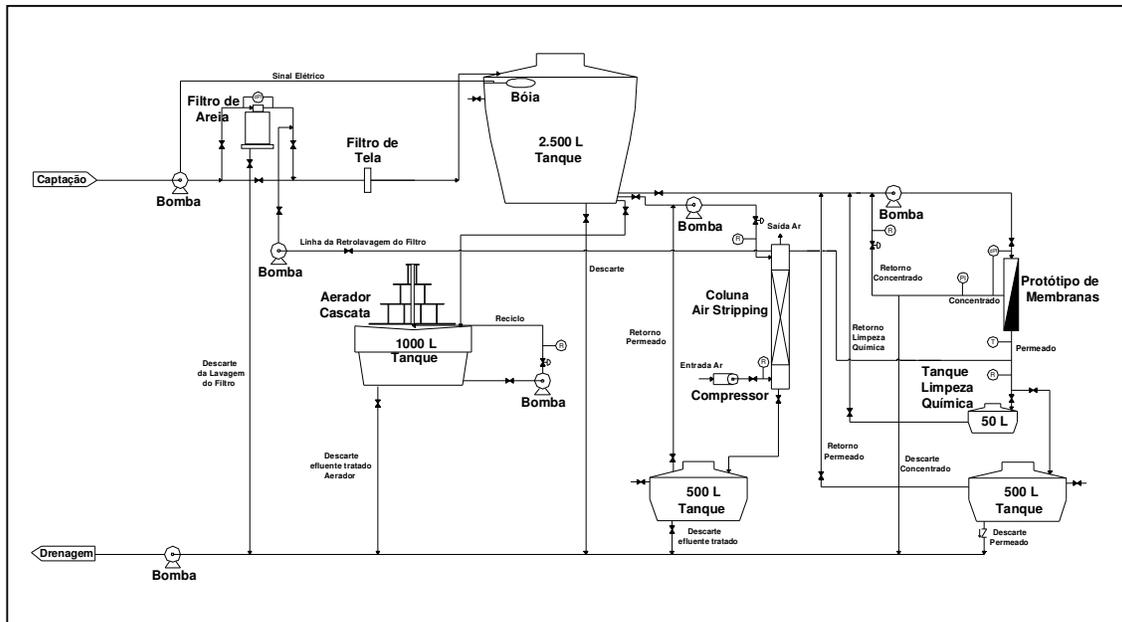


Figura 11: Fluxograma de funcionamento dos protótipos.

A configuração do aerador selecionada para esta pesquisa possui as seguintes especificações (Richter e Azevedo Netto, 1991):

- Área efetiva: 1,1m<sup>2</sup>
- Pressão típica de operação: ambiente
- Temperatura típica de operação: ambiente
- Taxa de fluxo de água: 4L/min, 6L/min e 8L/min
- Taxas superficiais: 5,1m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.d, 7,7m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.d e 10,2m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.d.

Além do aerador, o sistema era formado, ainda, por bomba centrífuga multi-estágio, rotâmetro para líquido, tanque de armazenamento do efluente (1000L), tubulações, válvulas, conexões e acessórios para operação do sistema.

### **Dados de operação do sistema**

A água contaminada com 1200ng/L de MIB e geosmina era encaminhada ao aerador através de bombeamento. Após passar pelo aerador, a água era recolhida em tanque de 1000L, situado abaixo do protótipo. As amostras representativas de cada teste eram coletadas neste tanque, que era esvaziado antes do início do experimento seguinte.

A duração média de cada experimento era de 125, 83 e 63min para as respectivas taxas de aplicação superficiais utilizadas. Foram realizadas 10 repetições para cada taxa de aplicação. O aerador operou em bateladas, por um período de 60 dias.

As figuras (12) e (13) mostram detalhes do projeto e funcionamento do aerador.

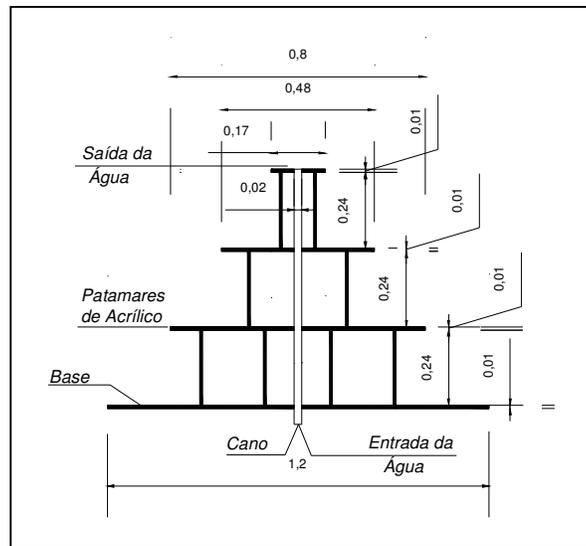


Figura 12: Detalhes do projeto do aerador.



Figura 13: Aerador em funcionamento.

#### 4.3.2 Coluna de dessorção gasosa

O objetivo da coluna de dessorção gasosa era a transferência de MIB, geosmina e sulfetos, que se encontravam dissolvidos na água, para o ar através de fluxo em

contracorrente. Além destes compostos, este sistema também foi testado para realizar a oxidação de metais que se encontram na forma reduzida, como o ferro e o manganês.

O protótipo de dessorção gasosa foi projetado e construído seguindo estudos previamente realizados junto à literatura (Foust, 1982). A torre foi projetada utilizando a vazão de água de projeto de 4L/min. Este dado foi utilizado para comparação com os outros protótipos, todos utilizando a mesma vazão de água afluyente.

O primeiro passo no projeto da torre foi obter os dados de equilíbrio entre o contaminante e o solvente. Como a quantidade total de contaminante era pequena foi utilizada a Lei de Raoult para estimar os dados de equilíbrio da dessorção (*air-stripping*). A Lei de Raoult determina que a pressão parcial de cada componente em uma solução ideal é dependente da pressão de vapor dos componentes individuais e da fração molar dos mesmos componentes.

A Lei de Raoult é definida como:

$$P_{\text{solução}} = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \cdot X_i \quad (4)$$

Onde:

$P_{\text{solução}}$ : pressão total da solução

$P_i$ : pressão parcial do líquido puro

$X_i$ : fração molar do líquido

Portanto, a comparação entre valores de pressões de vapor reais e valores preditos pela Lei de Raoult permite obter informações sobre a força relativa da ligação entre os componentes presentes na mistura estudada. A partir da Lei de Raoult também é possível observar que em uma solução ideal, a pressão de vapor total (em uma dada temperatura) varia linearmente com a composição da solução de  $P_2$  a  $P_1$  quando  $X_1$  varia de 0 a 1 (Perry e Green, 1997).

Nos cálculos foi considerado o contaminante como diluído no fluxo de água, pois ele representa menos que 10%, em base molar, do fluxo total (Foust, 1982). De posse de dados de um fluxo diluído e trabalhando-se em pressão ambiente, foi permitido considerar a taxa de transferência de massa constante dentro da torre.

Como era um projeto novo, sem grandes restrições de queda de pressão, escolheu-se o empacotamento da torre ao acaso, que é mais econômico. Neste caso, utilizou-se, para o recheio da torre, anéis *Pall Rings*, 5/8", de polietileno com fator de empacotamento 97 (Perry e Green, 1997). O material inerte de preenchimento possuía grande área superficial, facilitando o contato ar-líquido.

O cálculo da torre seguiu utilizando-se a correlação de *Sherwood*, que leva em conta diretrizes de projeto que evitam inundações na torre e gráficos (Foust, 1982).

Correlação de *Sherwood*:

$$Sh = \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \quad (5)$$

Onde:

L: razão de líquido kg/(m<sup>2</sup>.s)

G: razão de gás kg/(m<sup>2</sup>.s)

$\rho$ : massa específica do gás e do líquido

O ponto de operação a partir da correlação de *Sherwood* é obtido através do gráfico desta correlação (Perry e Green, 1997). Com dados de empacotamento, correlação e dados obtido pelo gráfico pode-se encontrar o valor para o fluxo de gás que atravessa a coluna.

Fluxo de gás que atravessa a coluna:

$$\frac{(G')^2 \times F \times \Phi \times \mu_L^{0,2}}{\rho_G \times \rho_L \times g} \quad (6)$$

Onde:

G': fluxo mássico de gás por área de seção transversal na coluna

F: fator de empacotamento

$\Phi$ :  $\rho_{H_2O} / \rho_{Liq}$ .

$\mu$ : viscosidade do líquido em cP (1 para a água)

g: fator de conversão = 2.994

Com o dado de fluxo de gás foi calculada a área da seção transversal da coluna:

$$A = \frac{G'}{G} \quad (7)$$

Onde:

G': fluxo mássico de gás por área de seção transversal na coluna

G: fluxo de gás obtido pela correlação

De posse dos dados da área da seção transversal da coluna, foi calculado seu diâmetro, que resultou em 20cm.

O próximo passo foi o cálculo da altura da torre, que baseou-se na HEPT (Altura Equivalente a um Prato Teórico) de acordo com os componentes do sistema e com o tipo de recheio usado (Perry e Green, 1997). Obteve-se o valor de 1,83m para a altura da torre de dessorção.

A coluna de dessorção gasosa foi fabricada com acrílico. A coluna foi suportada por estrutura metálica e continha duas plataformas, uma para sustentar o recheio e outra para distribuição da água. O piloto de dessorção foi constituído também por bomba centrífuga multi-estágio, rotâmetros para líquido e gás, recheio de material inerte, tanque de armazenamento, além de tubulações, válvulas, conexões e acessórios para operação do mesmo.

A configuração selecionada para esta pesquisa possui as seguintes especificações:

- Modelo: coluna recheada
- Pressão típica de operação: ambiente
- Temperatura típica de operação: ambiente
- Taxa de fluxo do líquido: 4L/min, 6L/min e 8L/min
- Vazão de gás: 0,8L/s (obtida através da pressão de ar exercida pelo compressor).
- Razão ar/água: 6, 8 e 12

### ***Dados de operação do sistema***

A coluna foi operada em batelada recebendo água proveniente do reservatório contaminado com MIB e geosmina a vazões de água de 4, 6 e 8L/min e razões ar/água de 6, 8 e 12. O fluxo de ar foi mantido praticamente constante por um compressor Motomil de pequeno porte que trabalhou com pressão de aproximadamente 200kPa. Esta pressão foi medida em um manômetro acoplado ao compressor.

Houve o bombeamento da água bruta diretamente para dentro da coluna de dessorção através de um chuveiro instalado na parte superior da torre, assim a distribuição ocorreu de forma mais uniforme sobre o recheio, tentando-se evitar caminhos preferenciais. A corrente de ar era injetada em contra-corrente à direção da água contaminada, ou seja, o ar soprado pelo compressor entrava na coluna pela parte inferior onde era forçado a passar pelo recheio de forma ascendente. Após a passagem pela coluna o efluente era direcionado para um tanque de armazenamento de 500L, onde as amostras eram coletadas. O ar injetado na coluna saía para a atmosfera por um orifício aberto no topo do protótipo.

Foram realizadas 10 repetições para cada razão ar/água estudada. A duração média de cada experimento variou de 32 a 63min. A torre operou por um período de 60 dias.

A figura (14) mostra detalhes do projeto do protótipo da coluna de dessorção, enquanto que a figura (15) a mostra implantada e em funcionamento.

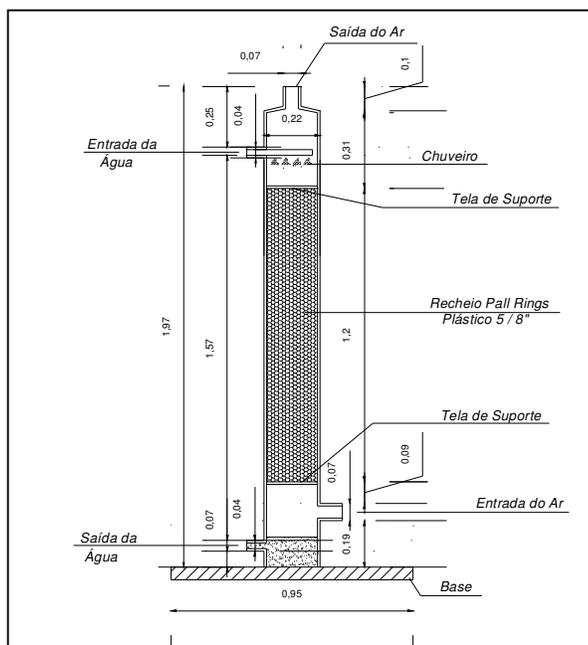


Figura 14: Detalhes do projeto da coluna de dessorção gasosa.



Figura 15: Torre de dessorção em operação.

### 4.3.3 Membrana de nanofiltração

O protótipo piloto de separação em membrana foi adquirido pronto de uma empresa fornecedora. A configuração selecionada foi membrana de nanofiltração em espiral, com as seguintes especificações:

- Modelo: DK 4040F
- GPD (m<sup>3</sup>/d): 2 (7,56)
- Área efetiva (m<sup>2</sup>): 8,36
- Pressão típica de operação = 70 - 400psig (483 – 2.758kPa)
- Pressão máxima: 600psig (4.137kPa)
- Temperatura máxima = 122°F (50°C)
- pH recomendado = 2 – 11
- Taxa de fluxo de água: 4L/min ± 25%

O sistema de nanofiltração era constituído por bomba centrífuga multi-estágio, vaso de pressão, membrana de nanofiltração enrolada em espiral, manômetros de pressão e medidor de vazão, tubulações, válvulas, conexões e acessórios.

A membrana utilizada é da família D-Series, caracterizada por ter um ponto de corte para peso molecular de 150-300dalton. Ânions divalentes e multivalentes são preferencialmente rejeitados por esta membrana, enquanto que a rejeição de monovalentes é dependente da concentração e composição da corrente de entrada (Invict, 2008).

De acordo com o fabricante, o sistema tem capacidade para remover compostos orgânicos com massa molecular entre 250 e 1000g/mol, além de alguns íons. A taxa de fluxo de projeto da membrana utilizada com água tratada era de 28L/h.m<sup>2</sup>, a 25 °C e pressão de 517kPa.

#### ***Dados de operação do sistema***

A água bruta recebeu um tratamento preliminar que tinha como objetivo a remoção de sólidos grosseiros e impurezas da água que pudessem comprometer a vida útil da membrana de nanofiltração causando sua colmatção.

Do tanque de armazenamento, por bombeamento, a água passava pela unidade de filtração. No início dos testes, a unidade piloto foi operada apenas com descarga de concentrado para ambientação da membrana e para minimizar as variações da vazão de concentrado.

Com o início do experimento o concentrado continuou a ser descartado e o permeado foi coletado no tanque de armazenamento do permeado, de 500L, para posterior análise.

Na concepção do equipamento de nanofiltração para a pesquisa, foi prevista a operação em fluxo semi-contínuo a uma vazão de 4L/min e pressão de 810 a 900kPa. O dado de vazão foi obtido de estudos já realizados e por comparação com os outros protótipos (Mierzwa, 2006).

A variação da pressão ocorreu devido a diferença de qualidade da água afluyente a membrana. A pressão e vazão da membrana eram mantidas através de válvulas de descarga de concentrado e permeado, instaladas na linha de circulação do permeado e na linha de descarte do concentrado. As vazões de permeado e concentrado eram quantificadas por medidores tipo rotâmetro.

A maior parcela de água que alimentou o vaso de pressão, cerca de 60% da vazão, saía como concentrado e apenas 40% como permeado. Estes valores estavam de acordo com as especificações da membrana.

As amostragens foram realizadas ao longo de 30 dias. As amostras foram coletadas diretamente do tanque de armazenamento de água permeada, refrigeradas e analisadas posteriormente.

A figura (11), apresentada na seção 4.3.1, mostra o fluxograma do processo com o protótipo de membranas, indicando seus principais componentes. A figura (16), apresenta o sistema de membranas de nanofiltração implantado e em funcionamento.



Figura 16: Sistema de membranas de nanofiltração instalado e em operação.

A operação da membrana de nanofiltração prevê limpezas periódicas para seu bom funcionamento. As operações de limpeza da membrana, quando necessárias, são realizadas promovendo-se, inicialmente, o enxágue da membrana com o permeado produzido; após, a membrana recebe solução de hidróxido de sódio e detergente através da circulação da solução contida no tanque de limpeza química e, finalmente, realiza-se um último enxágue com o permeado.

O sistema de limpeza química não foi utilizado neste trabalho, devido ao tempo de uso da membrana, que foi inferior ao recomendado para realização deste procedimento.

Foram realizadas 10 repetições do experimento, sendo que cada repetição teve duração de 125min. O sistema de membranas operou pelo período de 60 dias.

#### **4.4 Metodologias analíticas e preservação das amostras**

Além de MIB, geosmina, ferro, manganês e sulfetos, foram analisados complementarmente, os parâmetros pH, condutividade elétrica, sólidos dissolvidos totais, oxigênio dissolvido, temperatura da água e do ar, turbidez, cor real e aparente.

Todo o procedimento realizado de monitoramento e análises foi feito para a água de captação, proveniente do manancial, para a água contaminada com MIB e geosmina que se encontrava no reservatório e para o efluente após a passagem pelos protótipos. Todas as amostras realizadas foram amostras simples.

Para cada etapa do experimento, a coleta de água era realizada antes e após passagem pelos protótipos, sendo que os procedimentos de análise se dividiram em análise a campo e análise em laboratório.

Todas as amostras de água coletadas do manancial, do reservatório e dos protótipos para MIB, geosmina, ferro, manganês, cor real e aparente e turbidez foram acondicionadas em frascos *vials* de 30mL, identificadas e preservadas imediatamente após a coleta, conforme metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al.*,1998) em Lloyd *et al.* (1998) e Bao *et al.* (1997).

As análises de sulfetos eram realizada no local da coleta por equipamento de medição a campo, um espectrofotômetro, DR 890, marca Hach.

As análises a campo também foram realizadas para monitoramento de parâmetros da água como pH, condutividade, sólidos totais, oxigênio dissolvido, temperatura da água e do ambiente. Estas análises foram realizadas através de sonda multiparâmetro marca Instrutherm.

Turbidez e cor real e aparente, MIB e geosmina, ferro e manganês foram realizados em laboratório. A turbidez foi medida em um turbidímetro TD-200, marca

Instrutherm modelo DR950. A cor real e aparente foi realizada em um colorímetro marca Aqua Tester Orbeco Hellige.

Para cada protótipo e para cada um dos cinco parâmetros monitorados neste trabalho foram realizadas 10 repetições, a fim de se obter resultados mais consistentes e com maior grau de confiabilidade estatística.

Os dados médios dos parâmetros complementares que foram analisados em todos os testes estão apresentados na tabela (4).

Tabela 4: Dados médios obtidos após a passagem pelos protótipos dos parâmetros complementares analisados no estudo, no mesmo período de amostragem de MIB e geosmina.

<b>Parâmetros</b>	<b>Aeração em cascata e Dessorção Gasosa</b>	<b>Nanofiltração</b>
Temperatura da água (°C)	16 ± 1,4	20 ± 1,1
Temperatura do ar (°C)	17 ± 1,3	21 ± 2,1
pH	6,9 ± 0,4	5,0 ± 0,8
Condutividade (mS/cm)	0,109 ± 0,006	0,018 ± 0,003
Oxigênio Dissolvido (ppm)	8,40 ± 1,90	5,65 ± 0,4
Sólidos Totais (ppm)	74 ± 3,5	13 ± 1,9
Turbidez (NTU)	3,00 ± 1,10	0,37 ± 0,22
Cor real (uH)	30 ± 0,01	10 ± 0
Cor aparente (uH)	55 ± 0,01	10 ± 0

As análises para determinação dos compostos odoríferos MIB e geosmina foram realizadas no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GCMS) marca Varian 3800 Saturn 2000. Os compostos MIB e geosmina foram extraídos das amostras de água bruta através da técnica de microextração em fase sólida (SPME), sendo, em seguida, identificados e quantificados no GCMS (Lloyd *et al.*, 1998; Bao *et al.*, 1997).

As amostras de ferro e manganês foram coletadas e preservadas em meio ácido e sob refrigeração até o momento da análise. As análises foram realizadas no espectrofotômetro de absorção atômica Marca Perkin-Elmer, modelo 2380 do Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os comprimentos de onda utilizados foram 240,3nm para ferro e 279,5nm para manganês.

As amostragens para análise de MIB e geosmina começaram a ser realizadas no início de julho de 2008 e se estenderam até o final de agosto de 2008. As amostragens

para ferro, manganês e sulfetos ocorreram de dezembro de 2008 a início de março de 2009.

Para os experimentos de ferro, manganês e sulfetos a duração média de cada experimento foi de cerca 100 min, com coleta a cada 10 min. Foram realizadas 10 repetições para cada parâmetro e para cada protótipo. Os sistemas operaram por um período de 2 dias para coleta das amostras.

#### **4.5 Delineamento experimental**

Foram seguidos os métodos científico e indutivo para o planejamento de análise dos experimentos. O primeiro exige demonstrações para ter a comprovação dos resultados medidos e representatividade das variáveis do experimento. O método indutivo considera as circunstâncias e a frequência do experimento. Permite verificar as intensidades de oscilações nos valores analíticos.

De acordo com os métodos adotados, o planejamento seguiu as etapas de: (a) experimentação, (b) formulação de hipóteses, (c) repetição, (d) teste das hipóteses e (e) formulação de generalizações.

A etapa de experimentação consistiu na realização dos experimentos a campo, com a finalidade de observar e registrar todas as informações que foram coletadas. A hipótese formulada foi: “houve diferença significativa entre os processos testados no estudo para remoção de compostos odoríferos da água”.

Na etapa da repetição foram realizadas 10 repetições para cada parâmetro analisado e para cada protótipo do estudo – aeração, dessorção e nanofiltração. A precisão de um experimento pode ser aumentada pelas repetições adicionais. O nível de melhoria, neste caso, diminui com o aumento das repetições. A importância da repetição está em proporcionar uma estimativa de erro experimental (variância).

Na etapa do teste de hipóteses, estas são testadas através dos dados obtidos das repetições dos experimentos, buscando-se as evidências que as confirmam. Na etapa de formulação de generalizações são apresentadas as conclusões da hipótese proposta.

Para o tratamento dos dados da pesquisa, foram seguidos princípios básicos de experimentação. Os dados são analisados seguindo o sistema de Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), onde todas as unidades têm a mesma chance de receber o tratamento. Este método de controle local proporciona uma diminuição da variância residual e um ganho em precisão dos dados. O DIC conduz a estimativas bastante altas de variância residual, pois as variações de toda ordem, além das que atribuem os tratamentos, são tomadas como variações ao acaso. Neste caso, o número de graus de liberdade para o resíduo é o maior possível (Fernandes, 2005).

Conforme este delineamento experimental, a análise estatística dos resultados é apresentada pela análise de variância dos dados.

O objetivo da análise estatística foi efetuar comparação quanto a eficiência dos três sistemas de remoção de MIB e geosmina. As hipóteses em questão foram:

$H_0$ : Nenhum dos protótipos apresenta diferença entre si para remoção de MIB e geosmina da água.

$H_1$ : Pelo menos um dos protótipos apresenta diferença em relação aos outros para remoção de MIB e geosmina ao nível de 5%.

Os dados dos três protótipos foram analisados de acordo com a remoção obtida de MIB e geosmina utilizando a vazão de água afluyente de 4L/min.

Estes dados foram trabalhados no Software Excel 2003, onde se obteve resultados de média e variância. Assim, verificou-se a normalidade dos dados e possibilidade de aplicação da ANOVA ao nível de 5% de confiabilidade.

Os cálculos matemáticos da ANOVA para MIB e para geosmina se encontram no anexo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Remoção de MIB e Geosmina

Os resultados obtidos nos ensaios de aeração, dessorção e nanofiltração para os compostos MIB e geosmina são discutidos a seguir.

#### 5.1.1 Aeração em cascata

As tabelas (5) e (6) apresentam as concentrações de MIB e geosmina presentes nos afluentes e efluentes do sistema de aeração em cascata, para as diferentes variáveis operacionais testadas. Nas figuras (17) e (18) são apresentados os gráficos box-plot da remoção de MIB e geosmina após a passagem pelo aerador em comparação com as quantidades de MIB e geosmina contidas no reservatório.

Tabela 5: Concentrações de MIB no afluente (reservatório) e efluente do sistema de aeração tipo cascata, nas condições de operação testadas (ng/L).

Repetições	Taxa Superficial (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .d)					
	5,1		7,7		10,2	
	Reservatório	Aerador	Reservatório	Aerador	Reservatório	Aerador
1	1102	808	1297	1030	1186	708
2	1215	981	1216	873	1234	984
3	1179	894	1125	734	1179	902
4	1179	876	1128	817	1179	825
5	1180	877	1128	824	1119	841
6	1180	881	1128	823	1119	849
7	1166	855	1126	821	1119	835
8	1166	860	1126	832	1175	800
9	1181	889	1144	830	1175	807
10	1181	866	1177	879	1175	813
Média	1173	879	1160	846	1166	836
Desvio Padrão	28	43	57	75	37	71
Máximo	1215	981	1297	1030	1234	984
Mínimo	1102	808	1125	734	1119	708

Tabela 6: Concentrações de geosmina no afluente (reservatório) e efluente do sistema de aeração tipo cascata, nas condições de operação testadas (ng/L).

Repetições	Taxa Superficial (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .d)					
	5,1		7,7		10,2	
	Reservatório	Aerador	Reservatório	Aerador	Reservatório	Aerador
1	1113	807	1237	908	1081	624
2	1167	829	1194	745	1208	721
3	1098	782	1040	670	1096	807
4	1098	757	1092	730	1096	704
5	1091	789	1092	739	1083	721
6	1091	781	1092	736	1083	722
7	1069	752	1066	736	1083	729
8	1069	755	1066	742	1064	708
9	1056	778	1078	738	1064	718
10	1056	754	1082	775	1064	712
Média	1091	778	1104	752	1092	717
Desvio Padrão	33	25	62	61	42	44
Máximo	1167	829	1237	908	1208	807
Mínimo	1056	752	1040	670	1064	624

A tabela (7) apresenta os percentuais de remoção média de MIB e geosmina obtidos pelo protótipo de aeração nas condições de operação estudadas.

Tabela 7: Remoção de MIB e geosmina no aerador.

Taxa Superficial (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .d)	Remoção média (%)	
	MIB	Geosmina
6	25	29
8	27	32
12	28	34

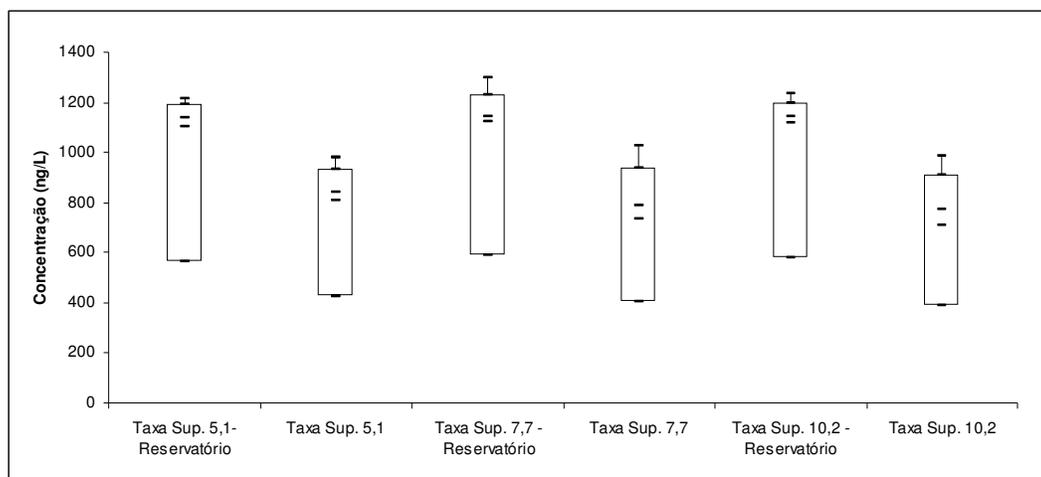


Figura 17: Concentrações de MIB no afluente e efluente do aerador.

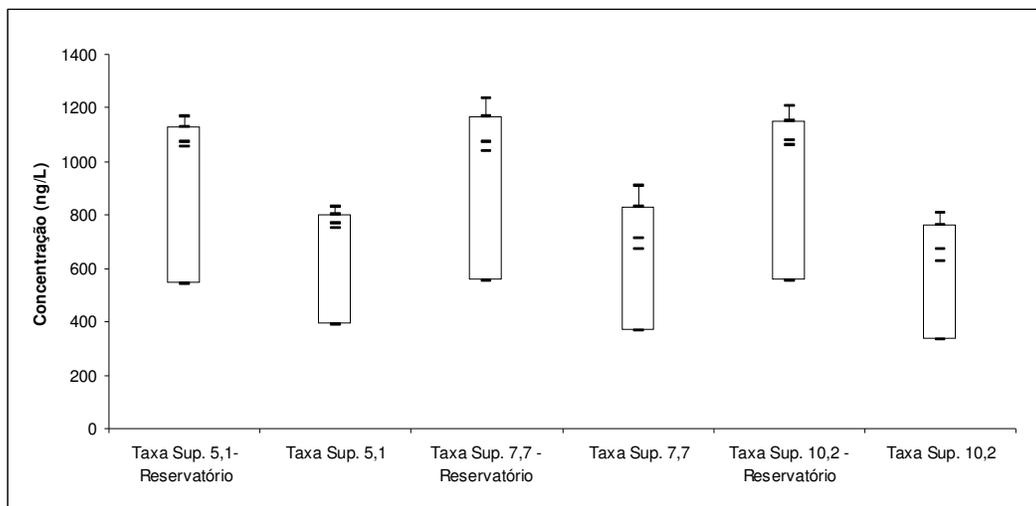


Figura 18: Concentrações de geosmina no afluente e efluente do aerador.

As remoções médias alcançadas para MIB no aerador situaram-se abaixo de 30%. As remoções médias alcançadas para geosmina foram um pouco superiores, situando-se na faixa entre 29% a 34%.

Embora aeração seja uma técnica de tratamento comum para remoção de gosto e odor, sua eficiência está associada ao tipo de substância odorífera presente na água (AWWA, 1990).

As remoções relativamente baixas observadas devem estar associadas ao fato de MIB e geosmina serem compostos semi-voláteis, com constantes de Henry da ordem de  $10^{-5}$  atm.m<sup>3</sup>/mol.

Assim, a remoção de MIB e geosmina, pelo sistema baseado na troca entre as fases líquida e gasosa, foi limitada por características físicas e químicas dos compostos. A remoção destes compostos da água de abastecimento necessitaria de operações complementares à aeração para, então, produzir água potável que seja aceitável do ponto de vista de organoléptico.

Um fato que chamou a atenção durante o experimento foi o forte cheiro de mofo e terra, característico de MIB e geosmina (Ferreira Filho e Marchetto, 2006; Suffet *et al.*, 1995), que se fazia sentir no local do experimento, tão logo os sistemas de aeração entravam em operação. Isto demonstrou que houve volatilização de uma quantidade de MIB e geosmina que, mesmo pequena, foi perceptível ao olfato humano.

Os dados mostrados nas tabelas (5) e (6) mostram que houve variações nos valores medidos em diferentes ensaios, embora relativamente pequenas. Essas variações se devem às condições de operação do sistema de aeração e às condições ambientais na hora da realização dos experimentos, visto que eles foram realizados em dias diferentes. Mesmo assim, o sistema se mostrou estável.

Tanto para MIB quanto para geosmina a maior taxa superficial de água no aerador teve um desempenho melhor. É possível que isso tenha ocorrido devido a turbulência da água que pode ter contribuído para um maior contato entre as fases, e, conseqüentemente, uma maior transferência dos compostos voláteis. A turbulência aumenta a área interfacial e aumenta a taxa de transferência de massa por unidade de área, pois ajuda a dispersar um fluido no outro (Mertooetomo *et al.*, 1993).

### 5.1.2 Dessorção gasosa

Nas tabelas (8) e (9) são apresentados os valores das concentrações de MIB e geosmina presentes nos afluentes e efluentes da coluna de dessorção registrados no decorrer dos experimentos com o protótipo. A tabela (10) apresenta os percentuais de remoção de MIB e geosmina obtidos pelo protótipo de dessorção nas condições de operação estudadas. As figuras (19) e (20) mostram os dados das remoções de MIB e geosmina em comparação com a quantidade contida no reservatório.

Tabela 8: Concentrações de MIB no afluente (reservatório) e efluente da coluna de dessorção, nas condições de operação testadas (ng/L).

Repetições	Reservatório	Razão ar/água (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )		
		6	8	12
1	1297	983	1057	1068
2	1130	850	1222	1107
3	1102	878	984	996
4	1136	907	1040	1090
5	1186	861	932	922
6	1008	839	863	991
7	1216	857	956	1081
8	1147	893	911	1017
9	1215	857	931	1096
10	1197	853	947	1074
Média	1163	878	984	1044
Desvio Padrão	78	42	102	60
Máximo	1297	983	1222	1107
Mínimo	1008	839	863	922

Tabela 9: Concentrações de geosmina no afluente (reservatório) e efluente da coluna de dessorção, nas condições de operação testadas (ng/L).

Repetições	Reservatório	Razão ar/água (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )		
		6	8	12
1	1297	784	836	971
2	1130	734	1072	1048
3	1102	825	809	963
4	1136	738	959	1030
5	1186	795	865	840
6	1008	718	732	830
7	1216	747	864	965
8	1147	754	844	988
9	1215	780	851	993
10	1197	687	850	955
Média	1163	756	868	958
Desvio Padrão	78	40	91	71
Máximo	1297	825	1072	1048
Mínimo	1008	687	732	830

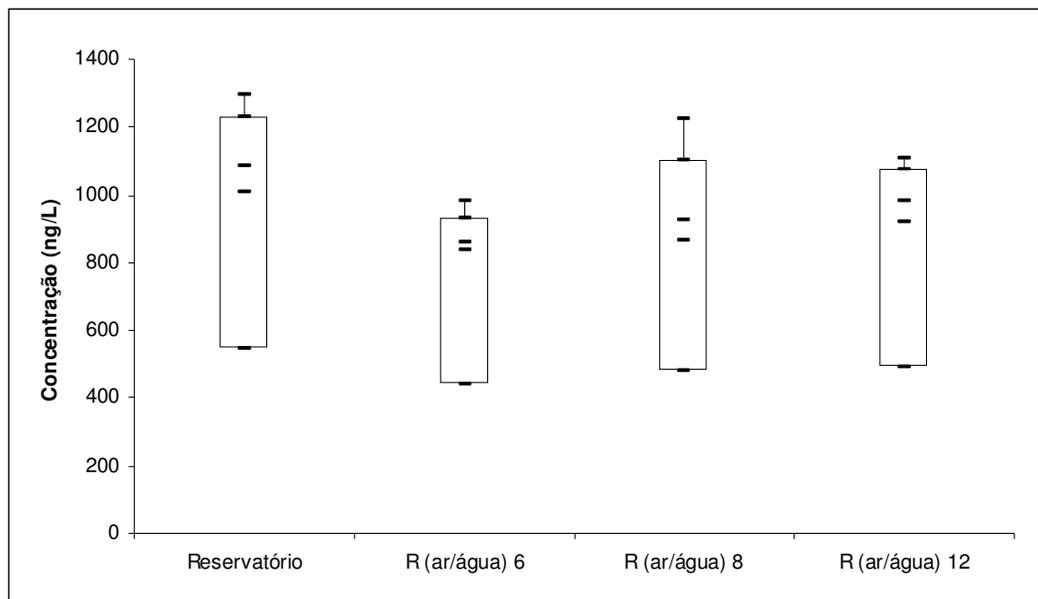


Figura 19: Concentrações de MIB no reservatório e efluente da torre de dessorção.

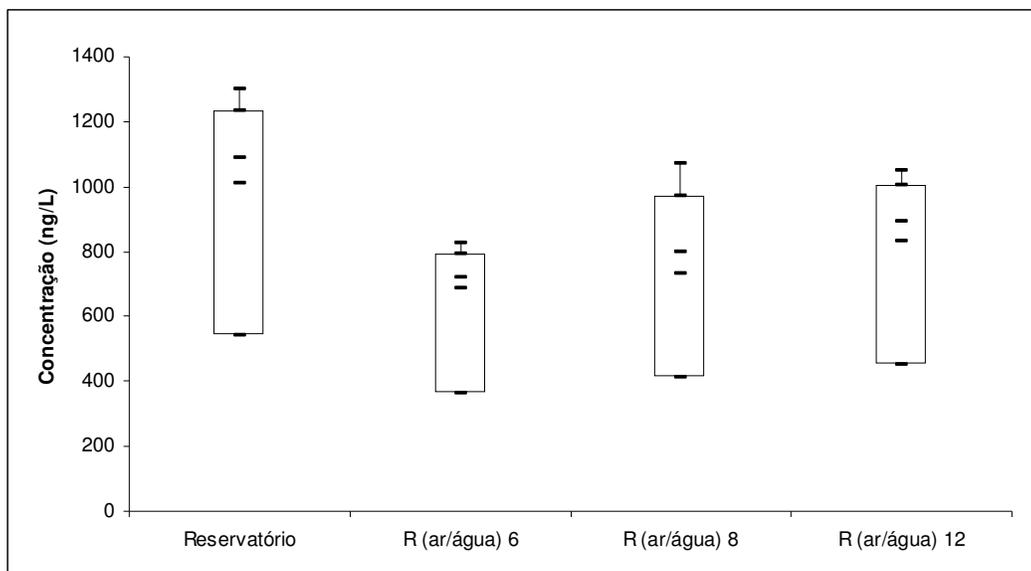


Figura 20: Concentrações de geosmina no reservatório e efluente da torre de dessorção.

Tabela 10: Percentagens de remoção de MIB e geosmina na coluna de dessorção.

R (ar/água)	Remoção média (%)	
	MIB	Geosmina
6	24	35
8	15	25
12	10	17

As remoções médias alcançadas para MIB na coluna de dessorção foram baixas, entre 10% e 24%; para geosmina as remoções foram um pouco superiores, situando-se na faixa entre 17% a 35%.

Estes resultados são ainda mais baixos do que aqueles observados no aerador em cascata. De certa forma, os valores obtidos confirmam a observação de que sistemas de aeração, como a dessorção gasosa, são processos insuficientes para remoção de MIB e geosmina a níveis superiores a 20-30%.

Conforme mencionado na literatura, as torres recheadas *air-stripping* podem ser capazes de remover muito compostos orgânicos voláteis, porém, para contaminantes que possuem baixa constante de Henry não pode ser atingida alta eficiência no simples e convencional modelo de vazões ar/água em contracorrente, por causa da baixa troca do contaminante presente no líquido para o gás (Verma *et al.*, 1994). Para se ter uma maior eficiência pode-se optar pela adição de métodos auxiliares de remoção.

Estudos semelhantes foram realizados por Mertoetomo *et al.* (1993) que demonstraram a eficiência em torres recheadas de *air-stripping* para remoção de compostos voláteis. Segundo o estudo, eficiências superiores a 70% foram obtidas para compostos menos voláteis e isso só ocorreu quando foi utilizada uma relação ar/água cerca de 6 vezes maior do que a utilizada neste experimento. Assim, a relação ar/água dentro da coluna pode ter sido insuficiente para permitir um bom contato entre as fases e realizar a transferência do contaminante para a fase gasosa.

Um detalhe relevante a ser considerado é que em processos de *air-stripping* deve-se ter cuidado com o crescimento de biofilme e depósito de sujeira no recheio da torre. Nesta situação, é possível que o ar que fluiu pela torre se contamine com impurezas do recheio, diminuindo a eficiência na remoção dos compostos. Também, na sua aplicação, pode ser impossível atingir altas razões ar/água para transferir compostos relativamente não voláteis sem redução do líquido de carga (Mertoetomo *et al.*, 1993).

Outro fator que pode ter contribuído para a baixa eficiência da dessorção é que o ar injetado na torre era ar atmosférico proveniente do próprio local. Como os equipamentos de *air-stripping* e aeração em cascata operaram simultaneamente, o ar injetado na torre era o mesmo disperso pelo aerador, contendo traços do contaminante, o que pode ter diminuído a diferença do gradiente de concentração entre o contaminante na fase líquida e na fase gasosa.

Tanto para MIB quanto para geosmina a menor razão ar/água dentro da coluna teve um desempenho melhor. Segundo a literatura, uma maior turbulência da água no recheio da torre, proporciona maior contato entre as fases e, conseqüentemente, maior remoção, o que não foi verificado neste experimento. Um fator que pode explicar isto é o aparecimento de caminhos preferenciais no recheio da torre com o aumento da vazão de água. Caminhos preferenciais limitam o contato entre as fases líquida e gasosa.

### 5.1.3 Nanofiltração

As tabelas (11) e (12) apresentam as concentrações de MIB e geosmina presentes no afluente e efluente do sistema de nanofiltração. Nas figuras (21) e (22), são apresentados os dados medidos, em forma de gráficos box-plot.

Tabela 11: Concentrações de MIB no afluente e efluente do sistema de nanofiltração (ng/L).

Experimento	Afluente	Efluente
1	1195	38
2	1195	28
3	1157	27
4	1138	32
5	1175	43
6	1197	27
7	1197	26
8	1195	31
9	1195	23
10	1193	34
Média	1184	31
Desvio Padrão	21	6
Máximo	1197	43
Mínimo	1138	23

Tabela 12: Concentrações de geosmina no afluente e efluente do sistema de nanofiltração (ng/L).

Experimento	Afluente	Efluente
1	1162	49
2	1158	55
3	1087	59
4	1113	54
5	1111	53
6	1159	35
7	1159	32
8	1163	49
9	1163	41
10	1168	58
Média	1144	49
Desvio Padrão	29	9
Máximo	1168	59
Mínimo	1087	32

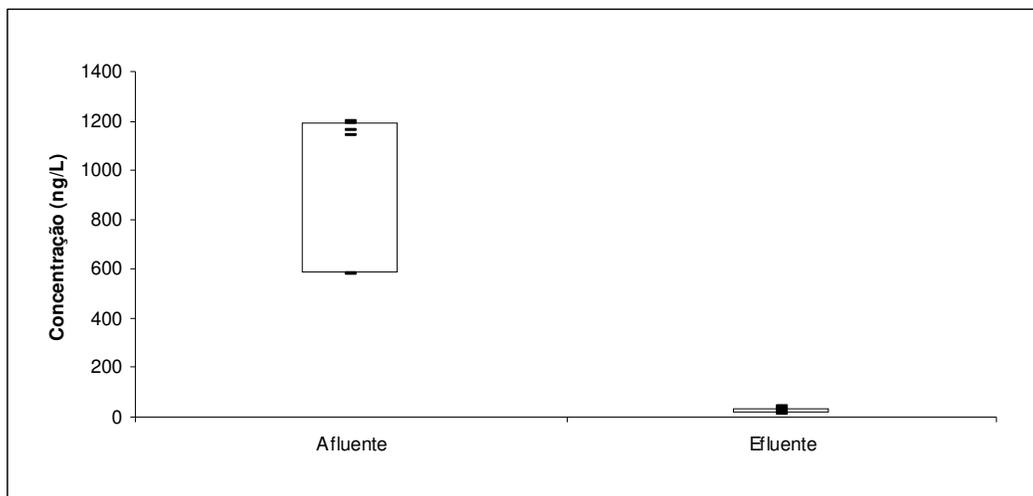


Figura 21: Concentrações de MIB no afluente e efluente da nanofiltração.

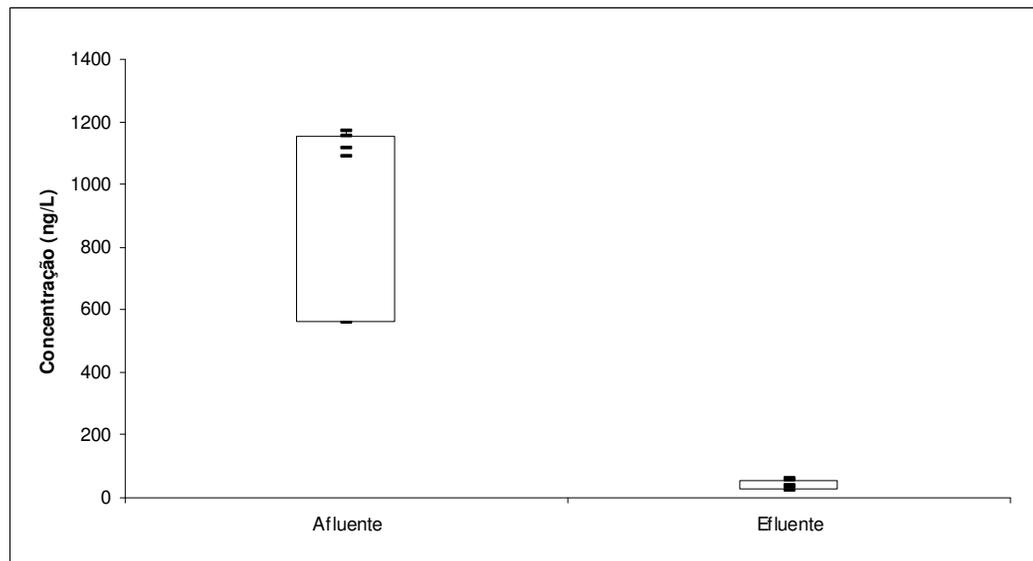


Figura 22: Concentrações de geosmina no afluente e efluente da nanofiltração.

No sistema de nanofiltração foi obtida uma remoção média de 97% para MIB e 96% para geosmina. As remoções alcançadas para MIB e geosmina são consideradas muito boas, mostrando que o processo de nanofiltração conseguiu reter a grande parte das moléculas de MIB e geosmina.

A membrana utilizada, de acordo com o fabricante, possui um *cut-off* entre 250 e 1000 daltons. Contudo, MIB e geosmina, com pesos moleculares de 168 e 182 daltons, respectivamente, foram removidos pela membrana. Mesmo com um *cut-off* superior ao tamanho das moléculas, o sistema de nanofiltração conseguiu remover quase totalmente estes compostos devido a mecanismos que atuam na retenção das partículas na

membrana, além do mecanismo de retenção física. Estes mecanismos são: retenção por formação de bolo e adsorção na própria membrana (WEF, 2006).

Reiss *et al.* (1999a) realizaram experimentos com membranas de nanofiltração análogas a utilizada nesta pesquisa. Os autores observaram que a membrana de nanofiltração de poliamida foi capaz de remover cerca de 99% de MIB. Da mesma forma, a remoção de geosmina foi alta nos testes realizados em planta piloto.

O processo de nanofiltração pode ser combinado com outros processos de pré-tratamento, podendo haver a quase eliminação do problema de gosto e odor devido a MIB e geosmina na água potável.

Nos ensaios realizados, observou-se que os desvios padrões foram relativamente pequenos, tendo o sistema operado com boa estabilidade.

#### **5.1.4 Análise estatística**

Análise de Variância foi aplicada aos resultados de remoção de MIB e geosmina. Para MIB, obteve-se  $F_c$  (razão entre a estimativa de variância dos tratamentos e a estimativa de variância do resíduo calculado) superior ao  $F_t$  (razão entre a estimativa de variância dos tratamentos e a estimativa de variância do resíduo calculado tabelado) para o número de tratamentos e graus de liberdade do sistema proposto. Assim,  $F_c$  foi significativo para o experimento, concluindo-se que pelo menos um dos protótipos apresenta diferença em relação aos outros para remoção de MIB ao nível de 5%. Foi verificado que os processos de aeração e dessorção são iguais entre si e diferem do processo nanofiltração ao nível estatístico de 5%.

O mesmo procedimento foi realizado com os dados de geosmina obtendo-se  $F_c$  superior ao  $F_t$  tabelado para o sistema estudado. Assim,  $F_c$  foi significativo para o experimento, concluindo-se também que pelo menos um dos protótipos apresenta diferença em relação aos outros para remoção de geosmina. Com a aplicação do teste de médias verificou-se que os três processos são diferentes entre si ao nível estatístico de 5% para remoção de geosmina.

#### **5.2 Remoção de Manganês, Ferro e Sulfeto de Hidrogênio**

Em complemento a MIB e geosmina, foram realizados ensaios com o objetivo de se medir a eficiência dos processos estudados na remoção de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio da água.

### 5.2.1 Aerador em Cascata

Os experimentos foram realizados ao longo de 2 dias sem reposição da água do reservatório, cujas concentrações permaneceram constantes.

As tabelas (13), (14) e (15) apresentam as concentrações de manganês, ferro e sulfetos presentes nos afluentes e efluentes do aerador, para as diferentes condições operacionais realizadas. Nas figuras (23), (24) e (25) são apresentados os dados das remoções obtidas para manganês, ferro e sulfetos em comparação com as quantidades contidas no reservatório.

Tabela 13: Concentrações de manganês no afluente (reservatório) e efluente do sistema de aeração em cascata ( $\mu\text{g/L}$ ).

Repetições	Reservatório	Taxa Superficial ( $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ )		
		<b>10,2</b>	<b>7,7</b>	<b>5,1</b>
1	78	13	12	12
2	78	12	13	13
3	78	12	13	13
4	78	13	13	11
5	78	13	11	12
6	78	13	12	14
7	78	13	13	12
8	78	13	12	12
9	78	12	13	13
10	78	13	13	13
Média	78	13	13	13
Desvio Padrão	0	0	1	1
Máximo	78	13	13	14
Mínimo	78	12	11	11

Tabela 14: Concentrações de ferro no afluente (reservatório) e efluente do sistema de aeração em cascata ( $\mu\text{g/L}$ ).

Repetições	Reservatório	Taxa Superficial ( $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ )		
		10,2	7,7	5,1
1	66	14	13	14
2	66	14	14	14
3	66	14	13	14
4	66	14	13	14
5	66	14	14	14
6	66	14	14	13
7	66	14	14	14
8	66	14	14	13
9	66	14	13	13
10	66	13	14	14
Média	66	14	14	14
Desvio Padrão	0	0	1	0
Máximo	66	14	14	14
Mínimo	66	13	13	13

Tabela 15: Concentrações de sulfetos no afluente (reservatório) e efluente do sistema de aeração em cascata ( $\mu\text{g/L}$ ).

Repetições	Reservatório	Taxa Superficial ( $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ )		
		10,2	7,7	5,1
1	0,030	0,020	0,020	0,020
2	0,030	0,020	0,010	0,010
3	0,030	0,030	0,030	0,010
4	0,030	0,020	0,010	0,010
5	0,030	0,020	0,020	0,010
6	0,030	0,020	0,010	0,010
7	0,030	0,020	0,010	0,010
8	0,030	0,020	0,010	0,010
9	0,030	0,010	0,020	0,010
10	0,030	0,010	0,020	0,010
Média	0,030	0,019	0,016	0,011
Desvio Padrão	0,000	0,006	0,007	0,003
Máximo	0,030	0,030	0,030	0,020
Mínimo	0,030	0,010	0,010	0,010

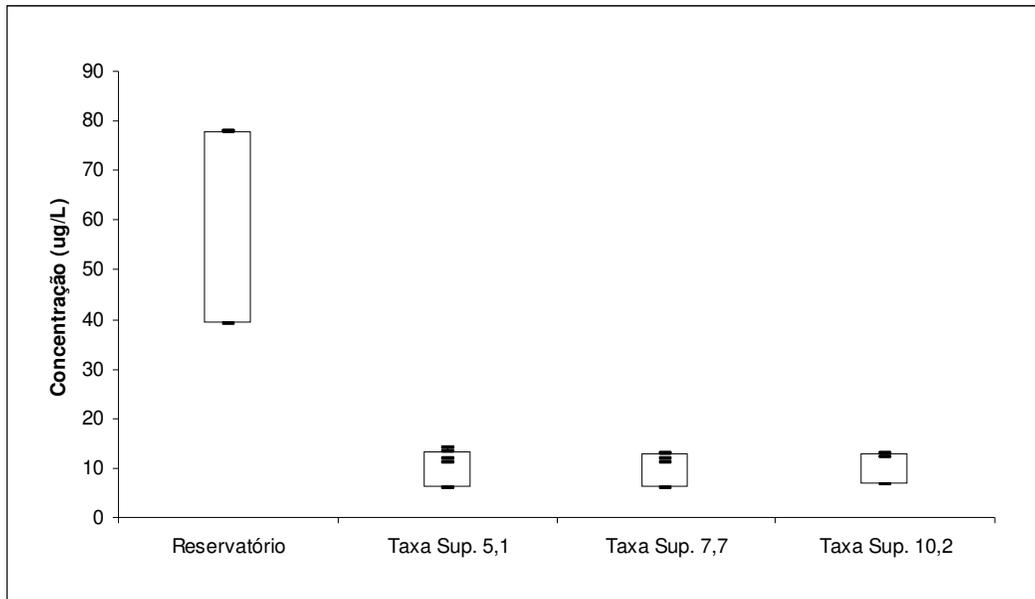


Figura 23: Concentrações de manganês no afluente e efluente do aerador.

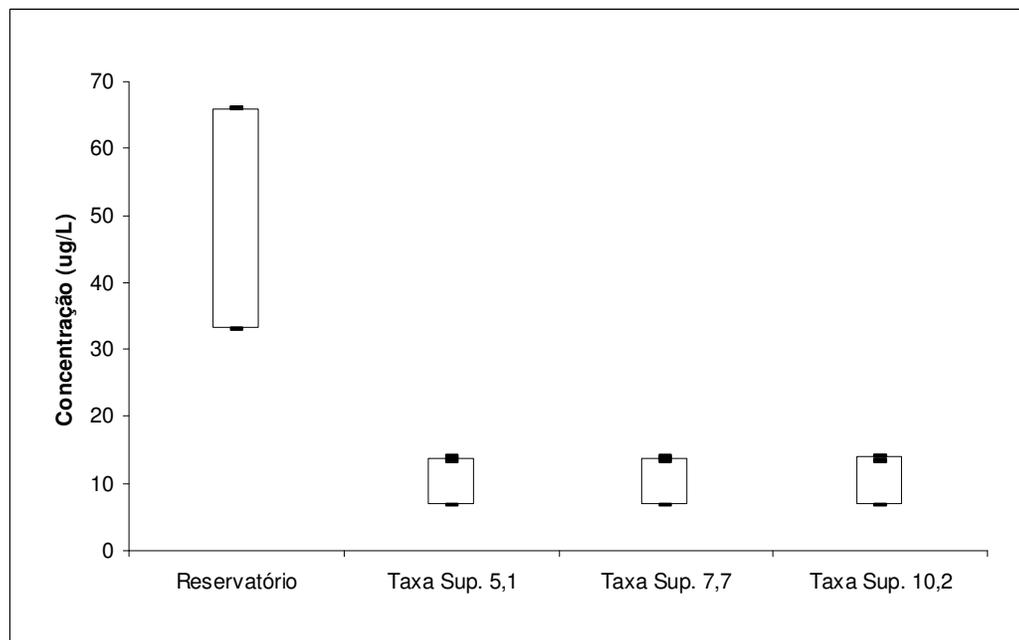


Figura 14: Concentrações de ferro no afluente e efluente do aerador.

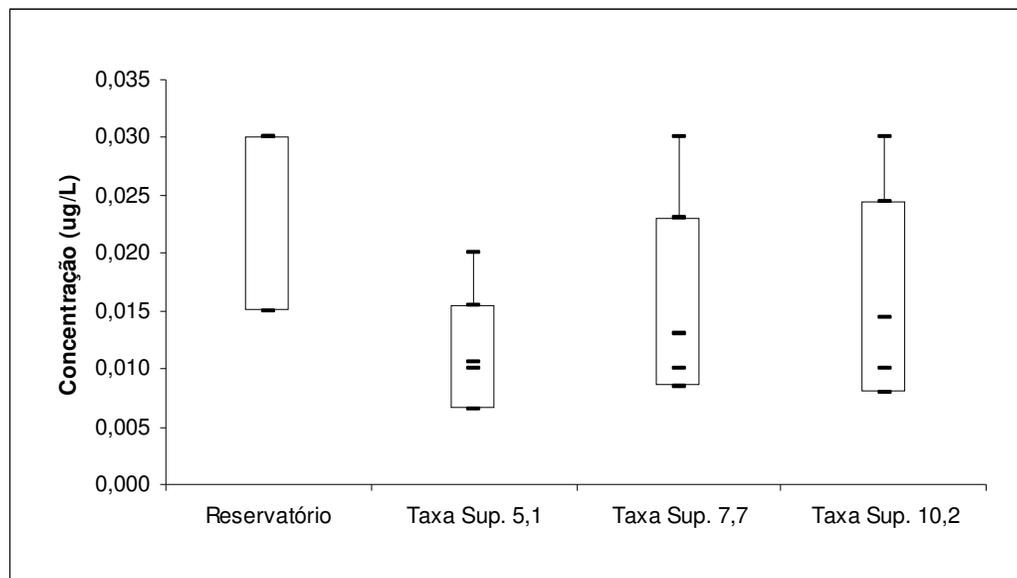


Figura 25: Concentrações de sulfetos no afluente e efluente do aerador.

A tabela (16) apresenta os percentuais médios de remoção de manganês, ferro e sulfetos obtidos pelo protótipo de aeração nas condições de operação estudadas.

Tabela 16: Remoção de manganês, ferro e sulfetos no aerador (%).

Taxa Superficial	Remoção média		
	Manganês	Ferro	Sulfetos
5,1	84	79	63
7,7	84	79	47
10,2	84	79	37

As remoções médias alcançadas para manganês situaram-se em 84% para as três taxas superficiais estudadas. Em geral, aeração simples não é considerada um bom método para remoção do manganês, porém os resultados de remoção, neste estudo, contradizem o que descreve a literatura (Di Bernardo e Paz, 2008).

No caso do ferro, as remoções médias alcançadas foram da mesma ordem de grandeza que as obtidas para o manganês neste mesmo protótipo. O processo de aeração é uma aplicação de pré-tratamento muito comum para a remoção de ferro dissolvido facilmente oxidável. Uma vez na forma insolúvel, a remoção de ferro é realizada por sedimentação e filtração do ferro precipitado (Richter e Azevedo Netto, 1991). Por isso a aeração foi, por muito tempo, usada em tratamento de água para a remoção de combinações de odor e gosto causados pela presença de ferro (Eckenfelder, 1973).

Teoricamente a oxidação do  $\text{Fe}^{+2}$ , por oxigênio, é mais fácil que a do  $\text{Mn}^{+2}$ . O potencial de redução do  $\text{Fe}^{+2}$  é de  $E^\circ = +0,77\text{V}$ , o do  $\text{Mn}^{+2}$  é de  $E^\circ = +1,23\text{V}$ , enquanto que o potencial de redução do oxigênio é de  $E^\circ = +1,23\text{V}$ .

Com relação a sulfetos, as remoções médias alcançadas foram relativamente baixas, situando-se na faixa entre 37% a 63%. A constante de Henry do sulfeto de hidrogênio é de 0,115 M/atm (Nazaroff *et al.*, 2001), caracterizando-o como composto volátil.

Sistemas que envolvem aeração são previstos nos casos em que a água contém substâncias voláteis (constantes de Henry  $> 0,1\text{atm/M}$ ) em concentrações diluídas ( $< 100\text{mg/L}$ ) (Richter e Azevedo Netto, 1991), como o caso dos sulfetos. Assim, aeração seria um método de tratamento recomendado.

### 5.2.2 Dessorção gasosa

Nas tabelas (17), (18) e (19) são apresentadas as concentrações de manganês, ferro e sulfetos no reservatório e após a passagem pela torre de dessorção recheada com anéis *pall-rings*. Nas figuras (26), (27) e (28) são mostrados os dados das remoções obtidas para manganês, ferro e sulfetos em comparação com as quantidades contidas no reservatório.

Tabela 17: Concentrações de manganês no afluente (reservatório) e efluente do sistema de dessorção gasosa ( $\mu\text{g/L}$ ).

Repetições	Reservatório	Razão ar/água ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )		
		6	8	12
1	42	36	33	34
2	42	35	34	33
3	42	36	34	33
4	42	36	32	32
5	42	35	33	31
6	42	34	33	32
7	42	34	31	31
8	42	34	32	32
9	42	34	31	31
10	42	34	32	31
Média	42	35	33	32
Desvio Padrão	0	1	1	1
Máximo	42	36	34	34
Mínimo	42	34	31	31

Tabela 18: Concentrações de ferro no afluente (reservatório) e efluente do sistema de dessorção gasosa ( $\mu\text{g/L}$ ).

Repetições	Reservatório	Razão ar/água ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )		
		6	8	12
1	116	31	28	34
2	116	34	25	31
3	116	30	26	27
4	116	30	25	30
5	116	28	30	29
6	116	29	33	25
7	116	27	31	26
8	116	28	29	25
9	116	28	28	26
10	116	28	30	25
Média	116	29	29	28
Desvio Padrão	0	2	3	3
Máximo	116	34	33	34
Mínimo	116	27	25	25

Tabela 19: Concentrações de sulfetos no afluente (reservatório) e efluente do sistema de dessorção gasosa ( $\mu\text{g/L}$ ).

Repetições	Reservatório	Razão ar/água ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )		
		6	8	12
1	0,030	0,010	0,020	0,020
2	0,030	0,010	0,030	0,030
3	0,030	0,020	0,030	0,020
4	0,030	0,020	0,010	0,020
5	0,030	0,020	0,020	0,020
6	0,030	0,020	0,010	0,000
7	0,030	0,020	0,010	0,010
8	0,030	0,010	0,020	0,010
9	0,030	0,010	0,020	0,030
10	0,030	0,010	0,020	0,020
Média	0,030	0,015	0,019	0,018
Desvio Padrão	0,000	0,005	0,007	0,009
Máximo	0,030	0,020	0,030	0,030
Mínimo	0,030	0,010	0,010	0,000

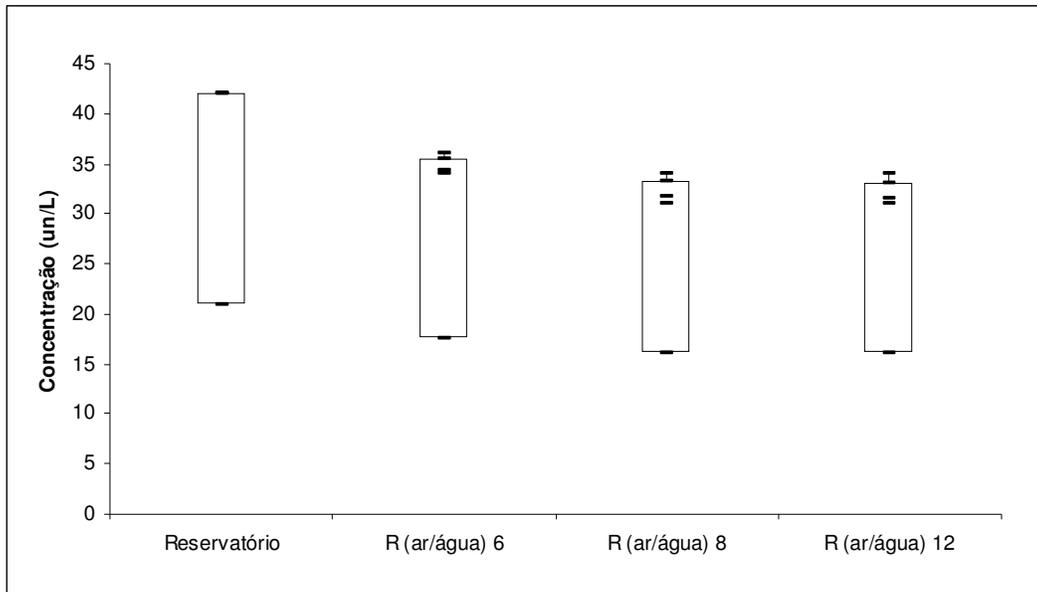


Figura 26: Concentrações de manganês no afluente e efluente da torre de dessorção.

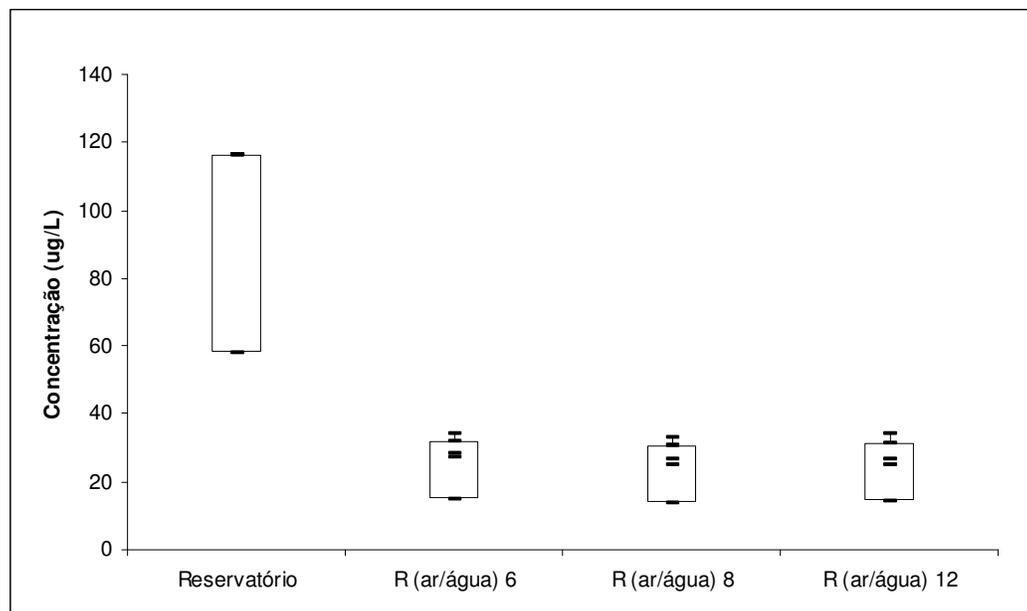


Figura 27: Concentrações de ferro no afluente e efluente da torre de dessorção.

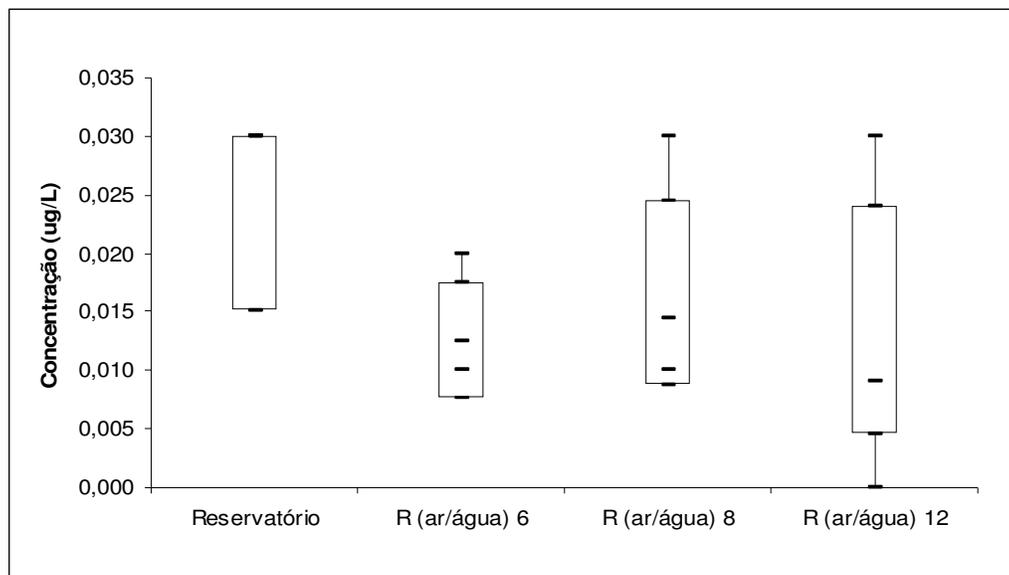


Figura 28: Concentrações de sulfetos no afluente e efluente da torre de dessorção.

A tabela (20) apresenta os percentuais de remoção de manganês, ferro e sulfetos obtidos pelo protótipo de dessorção gasosa nas condições de operação estudadas.

Tabela 20: Remoção de manganês, ferro e sulfetos na torre de dessorção (%).

R ar/água	Remoção média		
	Manganês	Ferro	Sulfetos
5,94	17	75	43
7,92	23	75	46
11,89	24	76	50

*Air-stripping* segue o mesmo princípio da aeração em cascata tanto para o manganês quanto para o ferro, que é oxidar o composto para que o mesmo precipite e possa ser removido nas etapas posteriores de tratamento (Richter e Azevedo Netto, 1991).

Para o ferro, as remoções médias alcançadas foram semelhantes àquelas observadas no aerador em cascata, situando-se na faixa de 75%. Já, para manganês, as remoções foram baixas, da ordem de 20%. Estes resultados obtidos na torre de dessorção são mais compatíveis com a teoria, que prevê maior dificuldade de oxidação do manganês que do ferro, pelo oxigênio.

Para os sulfetos, as remoções médias alcançadas situaram-se entre 43% e 50%, similares as que ocorreram no aerador cascata.

### 5.2.3 Nanofiltração

As concentrações de ferro, manganês e sulfetos no afluente e efluente do sistema de membranas de nanofiltração são apresentados nas tabelas (21) a (23) e figuras (29) a (31).

Tabela 21: Concentrações de manganês no afluente e efluente do sistema de nanofiltração ( $\mu\text{g/L}$ ).

Repetições	Afluente	Efluente
1	42	11
2	42	11
3	42	11
4	42	11
5	42	12
6	42	11
7	42	10
8	42	10
9	42	10
10	42	10
Média	42	11
Desvio Padrão	0	1
Máximo	42	12
Mínimo	42	10

Tabela 22: Concentrações de ferro no afluente e efluente do sistema de nanofiltração ( $\mu\text{g/L}$ ).

Repetições	Afluente	Efluente
1	116	2
2	116	1
3	116	1
4	116	1
5	116	1
6	116	1
7	116	1
8	116	2
9	116	1
10	116	2
Média	116	1
Desvio Padrão	0	0
Máximo	116	2
Mínimo	116	1

Tabela 23: Concentrações de sulfetos no afluente e efluente na nanofiltração ( $\mu\text{g/L}$ ).

Repetições	Afluente	Efluente
1	0,020	0,010
2	0,020	0,000
3	0,020	0,010
4	0,020	0,000
5	0,020	0,000
6	0,020	0,010
7	0,020	0,000
8	0,020	0,000
9	0,020	0,000
10	0,020	0,000
Média	0,020	0,003
Desvio Padrão	0,000	0,005
Máximo	0,020	0,010
Mínimo	0,020	0,000

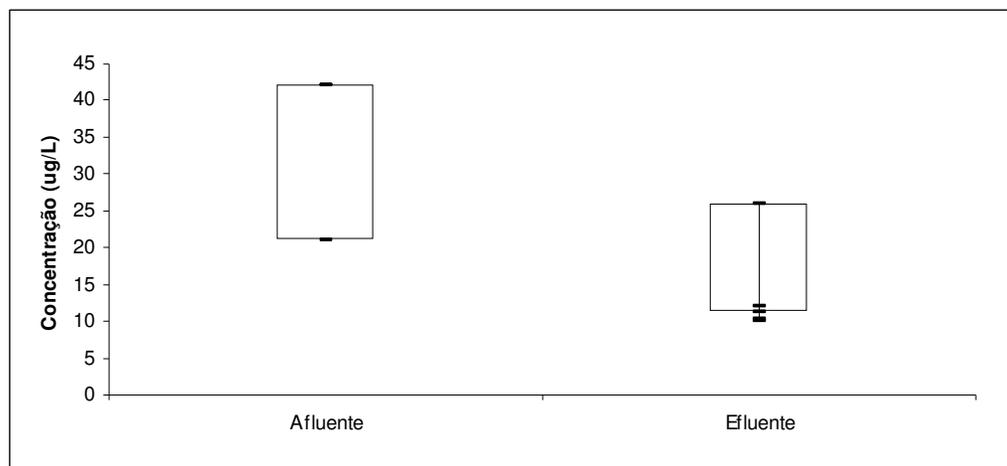


Figura 29: Concentrações de manganês no afluente e efluente da nanofiltração.

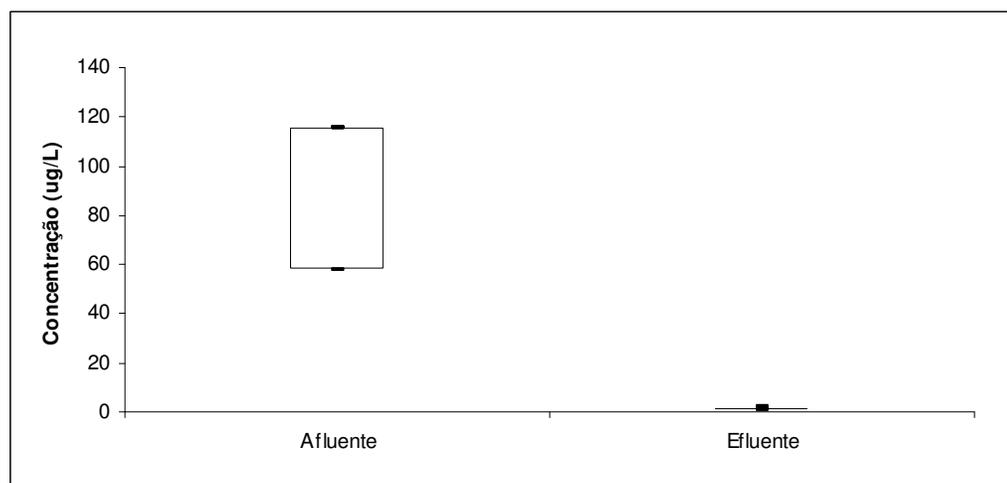


Figura 30: Concentrações de ferro no afluente e efluente da nanofiltração.

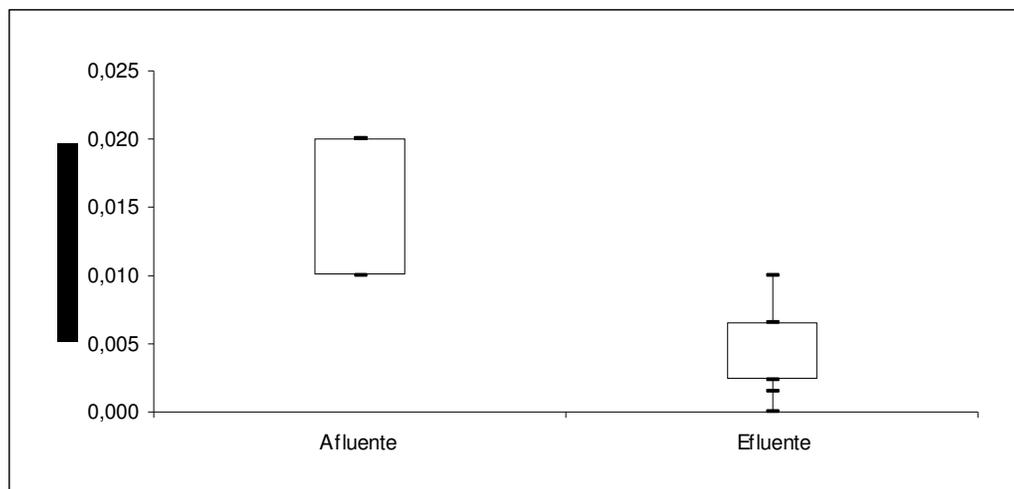


Figura 31: Concentrações de sulfetos no afluente e efluente da nanofiltração.

Nos ensaios realizados, as remoções alcançadas para manganês e ferro foram 75% e 99%, respectivamente, evidenciando uma boa eficiência do sistema de nanofiltração. A remoção média atingida para sulfetos foi de 85%.

Como os pesos moleculares do manganês, ferro e sulfeto de hidrogênio são inferiores ao tamanho de corte da membrana, é possível que outros mecanismos, além da retenção física, atuem na remoção destes compostos. WEF (2006) cita que mecanismos como formação de bolo e adsorção também colaboram na retenção de compostos de peso molecular inferior ao de corte.

### ***5.3 Estimativa do custo do sistema de membranas como tratamento complementar ao convencional***

Foi realizada a estimativa de custo do sistema de nanofiltração em comparação com o sistema de tratamento convencional, pois este foi o processo que apresentou os melhores resultados neste estudo.

Os custos providos nesta avaliação assumem que o sistema de nanofiltração é um processo de tratamento de polimento para uma planta de tratamento convencional que deseja gerar uma água de qualidade superior (EPA, 2003).

Os gastos nas ETA's variam em função de suas capacidades, dos processos e operações envolvidos, dos critérios de projeto, das condições do tempo, da localização, dos materiais e mão-de-obra envolvidos, entre outros (Di Bernardo e Paz, 2008). Muitas dessas variações não podem ser facilmente especificadas para se obter uma estimativa

dos gastos. Essa estimativa normalmente é baseada em dados de ETA's que já estão em operação.

Para os sistemas de membranas, estes custos incluem pré-filtração, equipamento com membranas, sistema de lavagem e coleta de resíduos, dosagem de produtos químicos, bombas, equipamentos de monitoramento e controle, mas não incluem nenhum pós-tratamento adicional que possa ser necessário (Di Bernardo e Paz, 2008).

Geralmente, os gastos, para qualquer tipo de operação de tratamento de água, são estimados por meio de funções matemáticas. O método mais utilizado para se ajustar as funções matemáticas dos gastos é através do uso de índices que facilitam a análise dos gastos envolvidos (MWF, 2005).

A EPA (2003) desenvolveu um trabalho que modelou os gastos de infra-estrutura em sistemas de abastecimento de água, no qual são usadas equações onde é aplicado somente o CCI (*Construction Cost Index*). Essas equações são funções da vazão (ou volume ou população) do sistema.

Para o caso de sistemas de membranas a equação proposta é:

$$C = e^{(14,6616)} D^{0,814} \quad (8)$$

Onde:

C = valor do projeto (US\$) (investimento e operação) do sistema de tratamento que inclui: pré-filtração, equipamento com membranas, sistema de lavagem e coleta de resíduos, dosagem de produtos químicos, bombas, equipamentos de monitoramento e controle.

D = vazão de projeto de água a ser tratada (MGD = milhões de galões por dia) (Di Bernardo e Paz, 2008).

Assim, esta equação pode ser aplicada para estimar o custo de instalação e operação de uma ETA que opera com o sistema de nanofiltração. Por exemplo, o custo para uma população de 200.000 habitantes e consumo per capita de 150L/hab.dia, seria:

$$D = 200.000 \text{ hab} \times \frac{150 \text{ L}}{\text{hab} \times \text{dia}} = 30.000.000 \frac{\text{L}}{\text{dia}} = 7,925162 \text{ MGD}$$

Substituindo na equação (8):

$$C = e^{14,6616} \times 7,925162^{0,814} = 12.567.376 \text{ dólares}$$

$$C = 12.567.376 \text{ dólares}$$

O custo per capita é de 162,84 dólares por habitante. O custo unitário de tratamento estimado é de 0,42 dólares por litro.

Para efeito de comparação, apresentam-se os custos relativos a estação de tratamento convencional constituída por coagulação, floculação, sedimentação, filtração e retirada de lodo. A equação (9) representa o custo associado para vazões superiores a 1,0 MGD (EPA, 2003).

$$C = e^{(14,5882)} D^{0,881} \quad (9)$$

Substituindo-se o valor de D na equação (9), obtêm-se:

$$C = e^{(14,5882)} 7,925162^{0,881} = 13.415.317 \text{ dólares}$$

Neste caso, o tratamento em ciclo completo teria um custo superior ao de membrana com pré-filtração.

## **6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

Esta pesquisa avaliou a eficiência dos processos de aeração em cascata, dessorção gasosa e nanofiltração na remoção de compostos odoríferos da água. Os estudos foram realizados em protótipos instalados na ETA Lomba do Sabão em Porto Alegre. As principais conclusões desta pesquisa foram as seguintes:

### ***6.1 Sistemas de aeração em aerador tipo cascata e torre de dessorção***

1º) As remoções médias de MIB e geosmina no sistema de aeração em cascata situaram-se em torno de 25-35%. Na torre de dessorção, estes valores foram menores, 10-25% (MIB) e 17-35% (geosmina). MIB e geosmina são compostos semi-voláteis, sendo as remoções medidas compatíveis com esta característica.

2º) Complementarmente a MIB e geosmina, foram realizados ensaios para avaliação das remoções de ferro, manganês e sulfetos, característicos de ambientes anaeróbios. Nos experimentos observaram-se remoções semelhantes de ferro (75-80%) e sulfeto de hidrogênio (40-60%) nos sistemas de cascata e torre de dessorção. Manganês, contudo, apresentou diferenças significativas, com remoções em torno de 85% no aerador de cascata e 20% na torre de dessorção. O valor de 85% está em desacordo com os princípios teóricos, que prevêem maior remoção de ferro que de manganês. A literatura recomenda, inclusive, agentes oxidantes mais fortes que o oxigênio para uso na oxidação do manganês.

3º) Embora a aeração tenha apresentado limitações em relação as remoções de MIB e geosmina, é um processo que apresenta potencial para uso nos casos em que há presença de compostos voláteis na água de abastecimento. Pode ser usado com um pré-tratamento para liberação de gases e substâncias voláteis mal-cheirosas, além de oxidar alguns compostos com potencial de redução inferior ao do oxigênio.

### ***6.2 Sistema de separação em membrana de nanofiltração***

1º) As remoções médias de MIB e geosmina na nanofiltração foram superiores a 95% em todos os testes realizados. Isto sugere a adequação desta tecnologia para o tratamento de águas de abastecimento sujeitas a episódios de gosto e odor devido a estas substâncias.

2º) Com relação a ferro, manganês e sulfetos, as remoções alcançadas foram bastante significativas, 75% para manganês, 99% para ferro e 85% para sulfetos. Estes resultados sugerem que outros mecanismos, além da retenção física, atuam na separação de contaminantes presentes na água afluente a membrana.

3º) Além de MIB e geosmina, as membranas de nanofiltração apresentam potencial para remoção de uma série de compostos orgânicos dissolvidos, cuja presença em águas de abastecimento estão associadas a questões de saúde pública, tais como pesticidas e perturbadores endócrinos.

### **6.3 Recomendações**

1º) Nos ensaios de aeração e dessorção podem ser estudadas outras condições de operação. Por exemplo, na torre de dessorção, as razões ar:água utilizadas foram relativamente pequenas. Há indícios de que razões ar:água mais elevadas favoreçam a remoção de compostos menos voláteis.

2º) Todos os ensaios foram realizados em batelada, durante algumas horas. Há necessidade de se operar os sistemas de forma contínua, particularmente na nanofiltração, onde haverá necessidade de lavagens químicas e alterações de pressões devido à colmatação da membrana.

3º) Manganês, ferro e sulfeto de hidrogênio causam inúmeras dificuldades no tratamento de água devido ao potencial para formação de cor e gosto na água. Desta forma, será interessante que trabalhos nesta área continuem a serem desenvolvidos. Particularmente com relação ao manganês, testes com oxidantes mais fortes devem ser realizados.

4º) Visualmente, observou-se o crescimento ou deposição de materiais na superfície do recheio inerte da torre de dessorção. A caracterização deste material, que deve ser biofilmes, precipitados inorgânicos ou outros compostos poderá ser estudada através de métodos como a microscopia eletrônica de varredura.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 12216. **Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público**. Rio de Janeiro. Brasil. 1992.

ALT, S.; VICKERS, J.; ZOBA, J.; PAFUNDI, D. Bench-scale evaluation of low rejection nanofiltration membranes for DBP control at the Yucaipa Valley Water District. In: AWWA MEMBRANE TECHNOLOGY CONFERENCE, 2005, Phoenix, Arizona. **Proceedings...**, Phoenix, Arizona, 2005.

AMERICAN WATER WORK ASSOCIATION (AWWA). **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 4<sup>th</sup> ed. United States, 1990.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (WPCF). **The standard methods for the examination of water and wastewater**. 20<sup>th</sup> ed. Washington, 1998.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). **Advances in taste and odor treatment and control**. Denver, AWWARF, 1995.

AZEVEDO, S.M.F.O.; EVANS, W. R.; CARMICHAEL, W. W.; NAMIKOSHI, M. First report of microcystins from a Brazilian isolate of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Journal of Applied Phycology**, v. 6, p. 261-265, 1994.

BAO M-L.; BARBIERI K.; BURRINI K.; GRIFFINI O.; PANTANI F. Determination of trace levels of taste and odor compounds in water by microextraction and gas chromatography-ion-trap detection-mass spectrometry. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1719-1727, 1997.

BENDATI, M. M.; MAIZONAVE, C. R. M.; FACCHIN, J. M. J.; THEWES, M. R.; ADAIME, H. S. Ocorrência de floração de cianobactéria *Planktothrix mougeotti* no Lago Guaíba em 2004: Atuação do DMAE no abastecimento público. In: XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005, Campo Grande, MT. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 518, de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, mar 2004.

BRESAOLA JR. R.; SAMPAIO C. A. **Remoção de ferro e manganês pelo tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio**. 1996. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas.

BRUCHET A.; LAÏNÉ J. M. Efficiency of membrane processes for taste and odor removal. **Water Science & Technology**, v 51, n. 6-7, p. 257-265, 2005.

BURSILL, D. Drinking water treatment – understanding the processes and meeting the challenges. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 1, p. 1-7, 2001.

CHERYAN M. & RAJAGOPALAN N. Membrane processing of oil streams. Wastewater treatment and waste reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 151, p. 13-28, 1998.

CYBIS, L. F.; BENDATI, M. M.; FRAZEM, M.; CARVALHO E. N.; GOMES, L. N. C. Monitoramento e Avaliação de Mananciais de Abastecimento público. In: PÁDUA V. L. (Coord.). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Belo Horizonte. 2006. Cap. 3.

DMAE. **Qualidade da água e problemas de operação de tratamento do DMAE**. Relatório Lomba do Sabão, Porto Alegre, 1999.

DHARMAPPA H.B. & HAGARE P. Economic analysis and design of crossflow microfiltration for water treatment systems. **Desalination**, v. 121, p. 1-11, 1999.

DI BERNARDO, L; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. 1 ed. Editora LDiBe. São Carlos. 2008.

ELHADI, S. L. N.; HUCK, P. M.; SLAWSAON, R. M. Determination of system losses of geosmina and MIB in bench-scale filtration apparatus. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 39, p. 207-212, 2004.

ECKENFELDER, Jr., W.W. **Water quality engineering for practicing engineers**. Barnes & Noble, Inc. New York, 1973.

EPA. **Membrane filtration guidance manual**. Office of Water. United States Environmental Protection Agency. EPA 815-D-03-008 (Proposal Draft), 2003.

ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FERNANDES, J. C. **Metodologia do ensino e da pesquisa científica**. São Paulo: Universidade Estadual de São Paulo, 2005.

FERREIRA Filho, S. S.; ALVES, R. Técnicas de avaliação de gosto e odor em águas de abastecimento: Método analítico, análise sensorial e percepção dos consumidores. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 362-370, 2006.

FERREIRA Filho, S. S.; MARCHETTO, M. Otimização multi-objetivo de estações de tratamento de águas de abastecimento: remoção de turbidez, carbono orgânico e gosto e odor. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 7-15, 2006.

FOUST, A.S. **Princípios das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

HO, L.; HOEFEL, D.; BOOK, F.; SAINT, C.P.; NEWCOMBE, G. Biodegradation rates of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmina through sand filters and in bioreactors. **Chemosphere**, v. 66, n. 11, p. 2210-2218, 2007.

INVICT. **Manual de procedimento de operação de membranas D-Series**. INVICT, São Paulo, 2008.

IZAGUIRRE, G.; TAYLOR, W. D. Geosmin and 2-Methylisoborneol production in a Major Aqueduct System. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 11, p. 41-48, 1995.

JACANGELO J.G.; DEMARCO J.; OWEN D.M.; RANDTKE S.J. Selected processes for removing NOM: an overview. **Journal American Water Works Association**, v. 1, p. 64-77, 1995.

JUNG, S. W.; BAEK, K. H.; YU, M. J. Treatment of taste and odour material by oxidation and adsorption. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 289-295, 2004.

KIM, Y.; LEE, Y.; GEE, C. S.; CHOI, E. Treatment of taste and odor causing substances in drinking water. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 8, p. 29-36, 1997.

KENEFICK, S. L.; HRUDEY, S. E.; PREPAS, E. E.; MOTKOSKY, N.; PETERSON, H. G. Odorous substances and cyanobacterial toxins in prairie drinking water sources. **Water Science and Technology**, v. 25, n. 2, p. 147-154, 1992.

LALEZARY, S.; PIRBAZARI, M.; McGUIRE, M. J.; KRASNER, S. W. Air stripping of taste and odor compounds from water. **American Water Work Association**, v. 76, n. 3, p. 83, 1984.

LLOYD S.W.; LEA J.M.; ZIMBA P.V.; GRIMM C.C. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2140-2146, 1998.

MACÊDO, J.A. **Águas e águas**. São Paulo. 2001.

McGUIRE, M. J.; KRASNER, S. W.; HWANG C. J., CORDELIA, J.; IZAGUIRRE, G. Closed-loop stripping analysis as a tool for solving taste and odor problems. **Journal of the American Water Works Association**, v. 73, n. 10, p. 530-7, 1981.

McGUIRE, M. J.; GASTON J.M. Overview of the technology for controlling off – flavours in drinking water. **Water Science Technology**, v. 20, p. 215-228, 1988.

McGUIRE, M.J. Off-flavor as the consumer's measure of drinking water safety. **Water Science Technology**, v. 31, n. 11, p.1-8, 1995.

MENDES, C. G. N. Tratamento de águas para consumo humano – Panorama mundial e ações do PROSAB. In: PÁDUA V. L. (Coord.). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Belo Horizonte:ABES, 2006. cap. 1, p. 1-22.

MERTOETO E.; VALSARAJ K. T.; WETZEL D. M.; HARRISON D. P. Cascade crossflow air stripping of moderately volatile compounds using high air-to-water ratios. **Water Research**, v. 27, n. 7, p. 1139-1144, 1993.

MIERZWA, J. C. Processos de separação por membranas para tratamento de água. In: PÁDUA V. L. (Coord.). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Belo Horizonte:ABES, 2006. cap. 8, p. 335-380.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, L. I. **Água na indústria – uso racional e reuso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MONTGOMERY WATSON HARZA (MWH). **Water treatment: principles and design**. 2<sup>nd</sup> ed. New York, John Wiley & Sons, 2005.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2<sup>nd</sup> ed. Kluwer Academic Publishers. Netherlands. 1997.

NAZAROFF, W. W.; ALVAREZ-COHEN, L. **Environmental engineering science**. New York: John Wiley, 2001.

PERSSON, P-E. 19<sup>th</sup> Century and early 20<sup>th</sup> century studies on aquatic off-flavours – a historical review. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 11, p. 9-13, 1995.

OWEN, G.; BANDI, M.; HOWELL, J.A. & CHURCHOUSE, S.J. Economic assessment of membrane processes for water and waste water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 77-91, 1995.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Chemical engineers handbook**. 7<sup>th</sup> ed. New York. McGraw-Hill. 1997.

REBOUÇAS. A. C. Estratégias para se beber água limpa. In: **O município do século XXI: cenários e perspectivas, desenvolvimento e ambiente**. São Paulo, CEPAM, 1999. p. 199-215,

REISS C. R.; TAYLOR J. S.; ROBERT C. Surface water treatment using nanofiltration pilot testing results and design considerations. **Desalination**, v. 125, p. 97-112, 1999, a.

REISS, C. R.; TAYLOR, J. S.; ROBERT, C.; OWEN, C. A. **Diffusion-controlled organic solute mass transport in nanofiltration systems**. Proceedings of the AWWA - Water Quality Technology Conference. Tampa. Florida. 1999, b.

REISS C. R.; ROBERT C.; OWEN C.; TAYLOR J. S. Control of MIB, Geosmin and TON by membrane systems. **Journal of Water Supply Research and Technology**, v. 55, n. 2, 2006.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. **Tratamento de água – tecnologia atualizada**. 5ª ed. São Paulo: Edgard Blücher 1991.

SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. 1<sup>th</sup> ed. Oxford: Elsevier, 1995.

STEFENS J. L.; BENETTI A. D.; ZAT M. Aplicação de metodologia analítica empregando microextração em fase sólida e cromatografia para a determinação de compostos odoríferos em mananciais de abastecimento de água. In: XXXI CONGRESSO INTERAMERICANO AIDIS. Santiago, Chile. **Anais...** Santiago: AIDIS, 2007.

SUFFET, I. H.; MALLEVIALLE, J.; KAWCZYNSKI, E. **Advances in taste-and-odor treatment and control**. Denver: American Water Association and Lyonnaise des Eaux. 1995.

SUFFET, I. H.; KHIARI, D.; BRUCHET, A. The drinking water taste and odour wheel for the millennium: beyond geosmin and methylisoborneol. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 6, p. 1-13, 1999.

TUNDISI, J.G.; TUNDISI T.M. Eutrofication of lakes and reservoirs: a comparative analysis, case studies, perspectives. In: CORDEIRO-MARINO, M. et al. (eds.) **Algae and Environment – a general approach**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Ficologia. 1992. p. 1-33.

VERMA S.; VALSARAJ K. T.; WETZEL D. M.; HARRISON D. P. Direct comparison of countercurrent and cascade crossflow air stripping under field conditions. **Water Research**, v. 28, n. 11, p. 2253-2261, 1994.

VON SPERLING, M. Visão integrada do saneamento por bacia hidrográfica e o monitoramento da sua qualidade. In: Andreoli, C.V.; Willer, M. **Gerenciamento do saneamento em comunidades planejadas**. Série Cadernos Técnicos Alphaville. São Paulo. v. 1, p. 42-57, 2005.

WANG L. K.; TARICSKA J. R.; HUNG Y. T.; ELDRIDGE J. E.; LI K. H. Wet and dry scrubbing. In: **Handbook of environmental engineering**. v. 1, 2004.

WATSON S. B.; BROWNLEE B.; SATCHWILL T.; HARGESHEIMER E. E. Quantitative analysis of trace levels of geosmina and MIB in source and drinking water using headspace SPME. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2818-2828, 2000.

WILBERT, M. C. F. LEITZ; E. ABART; B. BOEGLI; K. LINTONL. **The desalting and water treatment membrane manual: a guide to membranes for municipal water treatment**. 2<sup>nd</sup> ed. Denver, CO. USBR. 1998.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Membrane systems for wastewater treatment**. Alexandria, VA: WEF, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for drinking water quality**, 3<sup>rd</sup> ed. v. 1. Geneva. 2004.

YOON Y.; YOON, P.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, E. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. **Journal of Membrane Science**, v. 270, p. 88-100, 2006.

YOUNG, W. F.; HORTH, H.; CRANE, R.; OGDEN, T.; ARNOTT, M. Taste and odor threshold concentrations of potential potable water contaminants. **Water Research**, v. 30, n. 2, p. 331-340, 1996.

ZAMORA P. P. G.; FREITAS A. M.; SIRTORI C. Avaliação de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 75-78, 2008.

## 8 ANEXO

### **Análises estatísticas – Dados ANOVA**

Foram realizados testes estatísticos para avaliar se existem diferenças significativas entre os processos de aeração, dessorção gasosa e nanofiltração para remoção de MIB e geosmina. Para tanto foram aplicados dois testes: Análise de Variância (ANOVA) e o Teste de Tukey. A ANOVA é um teste que visa verificar se existe diferença significativa entre as médias de mais de duas populações. A principal aplicação da ANOVA é a comparação de médias oriundas de grupos diferentes, também chamados de “tratamentos”. Calculam-se dois componentes para variâncias: variância das médias amostrais – devidas ao tratamento e variância dentro das amostras ou grupos - variação devido ao erro. O teste de Tukey é utilizado quando a ANOVA indicar que existem diferenças significativas entre as médias. Pode ser utilizado para testar todo e qualquer contraste entre 2 médias. O teste tem por base a diferença mínima significativa (FERNANDES, 2005).

Para realização dos cálculos da ANOVA foram definidas duas hipóteses:

- Hipótese –  $H_0$ : Nenhum dos protótipos apresenta diferença entre si para remoção de MIB.
- Hipótese -  $H_1$ : Pelo menos um dos protótipos apresenta diferença em relação aos outros para remoção de MIB ao nível de 5%.

Para aceitação ou rejeição da hipótese nula, deve-se seguir os seguintes passos:

a) Graus de Liberdade:

$$\text{a. Do tratamento: } \nu_{Tr} = k-1 \quad (\text{A.1})$$

$$\text{b. Do total: } \nu_{Tr} = n -1 \text{ onde } n = k.r \quad (\text{A.2})$$

$$\text{c. Do resíduo: } \nu_{Tr} = (n -1) - (k-1) = (n-k) \quad (\text{A.3})$$

b) A correção:

$$C = \frac{1}{n} \left( \sum y \right)^2 \quad (\text{A.4})$$

c) Soma dos quadrados:

$$SQT = \sum y^2 - C \quad (\text{A.5})$$

d) Soma dos quadrados de tratamentos:

$$SQT_r = \frac{\sum T^2}{n} - C \quad (\text{A.6})$$

e) Soma dos quadrados do resíduo:

$$SQR = SQT = SQT_r \quad (\text{A.7})$$

f) Quadrado médio de tratamento:

$$QMT_r = \frac{SQT_r}{k-1} \quad (\text{A.8})$$

g) Quadrado médio dos resíduos:

$$QMR = \frac{SQR}{n-k} \quad (\text{A.9})$$

h) Cálculo do  $F_c$ :

$$F_c = \frac{QMT_r}{QMR} \quad (\text{A.10})$$

Quando a ANOVA indicar que existem diferenças significativas entre as médias, segue-se com o Teste de Tukey para determinar quais as médias que diferem entre si. Assim, para elaboração do Teste de Tukey observa-se as seguintes etapas:

- a) Ordenar as médias de forma crescente;
- b) Calcular as diferenças das médias entre os grupos amostrais;
- c) Estimar o erro padrão (EP) de cada diferença entre médias:

$$EP = \sqrt{\frac{QM_{residuo}}{2} \cdot \left( \frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B} \right)} \quad (\text{A.11})$$

Onde:  $QM_{residuo}$  = o quadrado médio calculado no teste de ANOVA.

d) Para cada diferença entre médias, calcular a estatística de teste  $q$ :

$$q_{calculado} = \frac{X_A - X_B}{EP} \quad (\text{A.12})$$

e) Verificar o valor de  $q_{critico}$ , utilizando o nível de significância usado,  $k$  e os graus de liberdade do resíduo.

- f) Aplicar a regra de decisão. Se  $q_{\text{calculado}} > q_{\text{crítico}}$ , então os grupos diferem entre si.

Nas tabelas de (A.1) a (A.3) estão apresentados os cálculos da análise estatística para MIB.

Com os dados dos experimentos de MIB, os valores de  $H_c$  (hipótese calculada) e  $H_t$  (hipótese tabelada) foram calculados, obtendo-se  $H_c = 0,35$  e  $H_t = 5,34$ . Como  $H_c$  é menor do que  $H_t$  é dito que houve normalidade nos dados. Havendo normalidade nos dados pôde ser aplicada a ANOVA.

Da ANOVA é possível calcular os valores de  $F_c$  e  $F_t$ , onde foram obtidos os valores de 990,37 e 3,35, respectivamente. Como  $F_c$  é muito superior ao  $F_t$ , ele é considerado significativo. Logo, a hipótese  $H_0$  é rejeitada e a hipótese  $H_1$  é aceita.

Os cálculos seguiram para avaliar se todos os processos são iguais entre si, ou algum deles difere dos demais ao nível estatístico de 5%. Para os dados de MIB, os processos 1 e 2 são iguais e diferem do processo 3.

Tabela A.1: Dados dos experimentos realizados para MIB.

Repetição	Processos MIB (4L/min)		
	Aeração (1)	Dessorção (2)	Nanofiltração (3)
1	708,00	983,00	38,00
2	984,00	850,00	28,00
3	902,00	878,00	27,00
4	825,00	907,00	32,00
5	841,00	861,00	43,00
6	849,00	839,00	27,00
7	835,00	857,00	26,00
8	800,00	893,00	31,00
9	807,00	857,00	23,00
10	813,00	853,00	34,00
<b>Totais</b>	<b>8364,00</b>	<b>8778,00</b>	<b>309,00</b>
<b>Média</b>	<b>836,40</b>	<b>877,80</b>	<b>30,90</b>
<b>Variância</b>	<b>5069,38</b>	<b>1799,07</b>	<b>36,99</b>

Tabela A.2: ANOVA aplicada aos dados de MIB.

Coefficiente de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio
Tratamentos	2,00	4559279,40	2279639,70
Resíduo	27,00	62148,90	2301,81
Total	29,00	4621428,30	159359,60

Tabela A.3: Teste de Tukey aplicado aos dados de MIB.

Trat	Média	Trat	Média		
1	836,40	2	877,80	<b>a</b>	
2	877,80	1	836,40	<b>a</b>	
3	30,90	3	30,90		<b>b</b>

O mesmo procedimento foi realizado para os dados de geosmina. Os dados são mostrados das tabelas (A.4) a (A.6). Foram obtidos valores de  $H_c = 0,86$  e  $H_t = 5,34$  e  $F_c = 1302,91$  e  $F_t = 3,35$ . Assim, também para geosmina,  $F_c$  é considerado significativo e a hipótese  $H_1$  é aceita. Pelo Teste de Tukey realizado, verificou-se que todos os processos estudados para geosmina diferem entre si ao nível estatístico de 5%.

Tabela A.4: Dados dos experimentos realizados para geosmina.

Repetição	Processos GEO (4L/min)		
	Aeração (1)	Dessorção (2)	Nanofiltração (3)
1	624,00	784,00	49,00
2	721,00	734,00	55,00
3	807,00	825,00	59,00
4	704,00	738,00	54,00
5	721,00	795,00	53,00
6	722,00	718,00	35,00
7	729,00	747,00	32,00
8	708,00	754,00	49,00
9	718,00	780,00	41,00
10	712,00	687,00	58,00
<b>Totais</b>	7166,00	7562,00	485,00
<b>Média</b>	716,60	756,20	48,50
<b>Variância</b>	1913,82	1637,73	89,39

Tabela A.5: ANOVA aplicada aos dados de geosmina.

Coeficiente de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio
Tratamentos	2,00	3162550,20	1581275,10
Resíduo	27,00	32768,50	1213,65
Total	29,00	3195318,70	110183,40

Tabela A.6: Teste de Tukey aplicado aos dados de geosmina.

Trat	Média	Trat	Média			
1	716,60	2	756,20	<b>a</b>		
2	756,20	1	716,60		<b>b</b>	
3	48,50	3	3,00			<b>c</b>