

NIEGE MADEIRA SOARES BARBOSA

**FILTRAÇÃO GRANULAR ADSORTIVA E PEROXIDAÇÃO
CATALÍTICA PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL**

FLORIANÓPOLIS
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

**FILTRAÇÃO GRANULAR ADSORTIVA E PEROXIDAÇÃO
CATALÍTICA PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL**

Niege Madeira Soares Barbosa

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Florianópolis, abril de 2009.

FILTRAÇÃO GRANULAR ADSORTIVA E PEROXIDAÇÃO CATALÍTICA PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL

Niege Madeira Soares Barbosa

‘Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.’

Prof. Humberto Jorge José, Dr.rer.nat
Orientador

Prof^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D.Sc.
Co-orientadora

Prof. Leonel Teixeira Pinto, D.Sc.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Banca examinadora:

Prof. Humberto Jorge José, Dr.rer.nat.
Presidente da Banca

Prof^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D.Sc.

Prof^ª. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, Dr.Eng.

Prof^ª. Gean Delise Leal Pasquali Vargas, D.Sc.

DEDICATÓRIA

A Deus, que sempre esteve e estará comigo em todos os momentos da vida.

Aos meus pais: Clair e Vera, sempre ao meu lado, amigos, protetores e meus mestres na vida.

À minha irmã querida: Taiana, nosso elo de sentimento cada vez mais forte independente da distância e do tempo.

Ao meu marido amado: Neto, por tudo que és e que fazes por mim, não existem palavras para agradecer!

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre comigo, em todos passos da eternidade.

À minha família amada, meu pai, minha mãe e minha irmã que são e sempre serão parte de mim, onde quer que eu esteja.

Ao professor Humberto, pela orientação, pelo auxílio em todos os momentos que precisei, incentivo e conhecimentos transmitidos.

À professora Regina, pela orientação, carinho, paciência e dedicação.

Aos professores do EQA, que transmitiram todo conhecimento possível para contribuir com a minha formação.

Ao Edevilson, exemplo de pessoa, sempre competente e pronto para auxiliar.

Aos membros da banca, pela participação e colaboração com sugestões para melhoria deste trabalho.

Às empresas: Carbonífera Criciúma, Celta Brasil e Peróxidos do Brasil, que forneceram conhecimento e recursos materiais para realização deste trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

À empresa Águas de Joinville, que permitiu com que realizássemos os experimentos em suas instalações. Onde todos me fizeram sentir parte do dia-a-dia da empresa, muito obrigada a todos.

Ao amigo Luciano Campestrini, que sempre esteve à disposição para me ensinar e ajudar, muitas vezes parando seu trabalho, sem palavras para agradecer-lo.

À Rubia, que sempre me auxiliou em tudo, uma pessoa maravilhosa, competente e uma grande amiga.

Aos colegas do LEMA: José Luiz, Rênnio, Aziza, Gean, Silvia, Maria Rita, Raquel, Vinicius, Micheline, Anderson, Thiago, Tirzhá, Glória, Maurício, Elaine e Danielle que sempre me ajudaram em tudo que precisei.

Às minhas companheiras de trabalho, Suélen e Luana, mesmo que por pouco tempo que pudemos trabalhar juntas, sempre mostraram competência, conhecimento, seriedade no que fazem, muito obrigada por tudo.

Ao meu grande ajudante e amigo Guilherme Simis, que sempre esteve à disposição para me ajudar, independente de férias, finais de semana, períodos de provas, sempre contribuindo com o trabalho até antes mesmo de eu precisar, Gui, obrigada por tudo.

Aos amigos Franciane e Salvelino, pela parceria nas reuniões de estudos, na estrada e pela amizade que cultivamos.

A todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Ao Léo que esteve sempre por perto ajudando em tudo que foi necessário.

À minha querida e amada amiga, Fernanda, que me ofereceu todo conforto e carinho em todos os momentos que precisei, sempre do meu lado com esta energia contagiante e amiga, um exemplo a ser seguido, com dificuldades ou sem, não importa, uma amiga de verdade, nada mais nada menos que nove anos de Bfral.

Ao meu marido, companheiro, amigo, Neto, que desde o início me apoiou neste projeto, sempre pronto para me ajudar, me confortar, me ensinando cada dia mais a ser uma pessoa melhor, meu amor, minha vida!

... “*Queira,*
basta ser sincero e desejar profundo,
ocê será capaz de sacudir o mundo”...

(Raul Seixas)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
2. OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
3.1 ÁGUA POTÁVEL	30
3.2 DESINFECÇÃO DE ÁGUAS E EFLUENTES	32
3.3 DESINFECÇÃO UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	34
3.4 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA'S)	36
3.5 PROCESSO FENTON	37
3.6 ADSORÇÃO	39
3.6.1 Cinética de adsorção	40
3.6.2 Termodinâmica de adsorção	42
3.7 ADSORVENTES	45
3.7.1 Carvão	45
3.7.2 Zeólita	46
3.8 FILTRAÇÃO ADSORTIVA E OXIDAÇÃO CATALÍTICA	46
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	48
4.1 ÁGUA BRUTA (AB)	48
4.2 ÁGUA BRUTA SINTÉTICA (ABS)	48
4.3 MEIOS GRANULARES UTILIZADOS	49
4.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	50
4.5 ADSORÇÃO DE <i>E. COLI</i> EM CARVÃO (CP E CAP) E ZEÓLITA (ZF)	50
4.5.1 Isotermas de adsorção de <i>E.coli</i> sobre ZF e CP	50
4.5.2 Cinética de adsorção de <i>E.coli</i> sobre ZF	51
4.5.3 Adsorção em coluna de leito fixo	51
4.6 CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESINFECÇÃO DE <i>E. COLI</i> COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E ZF EM REATORES DESCONTÍNUOS	53
4.6.1 Cinética de decomposição de H_2O_2 utilizando ZF e CP	53
4.6.2 Cinética de desinfecção de <i>E.coli</i> com H_2O_2 utilizando ZF e CP como catalisador	53
4.7 DESINFECÇÃO DE ÁGUA BRUTA EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CP E ZF	54
4.7.1 Aparato experimental	55
4.7.2 Desinfecção em coluna de leito fixo através de peroxidação catalítica utilizando CP como catalisador	56
4.7.3 Teste de redução da dosagem de peróxido de hidrogênio utilizando CP como catalisador	57

4.7.4	<i>Influência da granulometria do CP na oxidação catalítica</i>	57
4.7.5	<i>Monitoramento em 24 horas de operação</i>	58
4.7.6	<i>Filtração granular adsortiva e peroxidação utilizando ZF como catalisador em coluna de leito fixo</i>	58
4.7.7	<i>Ampliação de escala da aplicação de filtração granular e peroxidação catalítica utilizando CP</i>	58
4.8	METODOLOGIA ANALÍTICA	59
4.8.1	<i>Medida de pH</i>	60
4.8.2	<i>Análise de cor</i>	60
4.8.3	<i>Análise de turbidez</i>	60
4.8.4	<i>Análise de Coliformes totais e Escherichia coli</i>	60
4.8.5	<i>Análise de ferro total e absorvância UV254nm</i>	60
4.8.6	<i>Análise de peróxido de hidrogênio residual</i>	60
4.8.7	<i>Análise de Difração de Raios - X</i>	61
4.8.8	<i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	ADSORÇÃO DE E.COLI EM CARVÃO (CP E CAP) E ZEÓLITA (ZF)	62
5.1.1	<i>Isotermas de adsorção</i>	62
5.1.2	<i>Cinética de adsorção de E.coli sobre ZF e CP</i>	63
5.1.3	<i>Adsorção de E.coli sobre CP, CAP e ZF em coluna de leito fixo</i>	65
5.2	DESINFECÇÃO DE ÁGUA BRUTA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO ZF EM REATORES DESCONTÍNUOS	67
5.2.1	<i>Decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de ZF e CP</i>	67
5.2.2	<i>Cinética de desinfecção de E.coli utilizando peróxido de hidrogênio e ZF em reatores descontínuos</i>	68
5.3	DESINFECÇÃO DE ÁGUA BRUTA EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CP E ZF	74
5.3.1	<i>Desinfecção em coluna de leito fixo através de peroxidação catalítica utilizando CP como catalisador</i>	74
5.3.2	<i>Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na remoção de coliformes utilizando CP como catalisador</i>	77
5.3.3	<i>Influência da granulometria do CP na peroxidação catalítica</i>	78
5.3.4	<i>Monitoramento em 24 horas de operação</i>	79
5.3.5	<i>Ampliação de escala do processo de filtração granular adsortiva e peroxidação catalítica utilizando CP</i>	82
5.3.6	<i>Aplicação de ZF como adsorvente e combinado com peróxido de hidrogênio em coluna de leito fixo</i>	85
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MEIOS GRANULARES UTILIZADOS ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS	89
5.4.1	<i>Microscopia de varredura eletrônica (SEM)</i>	89
5.4.2	<i>Difração de raios-X</i>	94

5.5 ANÁLISE DE CUSTOS PARA IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO GRANULAR ADSORTIVA E OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL: UTILIZANDO CP E ZF	97
5.5.1 <i>Itens de investimento</i>	97
5.5.2 <i>Custo de operação</i>	98
6. CONCLUSÕES FINAIS	104
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
REFERÊNCIAS	107

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1: Esquema do processo utilizado para adsorção em coluna.....52
- Figura 2: Esquema do aparato experimental utilizado. (Unidade 1: filtração adsortiva; Unidade 2: reator de oxidação catalítica).55
- Figura 3: Sistema utilizado para testes da aplicação de CP e ZF em leito fixo.....56
- Figura 4: Sistema utilizado na ampliação de escala com CP.....59
- Figura 5: Isotermas de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich da *E.coli* sobre ZF. Condições experimentais: ABS, tempo de contato: 24 horas, pH 7,0 e temperatura $25\pm 1,0^{\circ}\text{C}$62
- Figura 6: Perfil de concentração de *E.coli* na fase sólida para diferentes concentrações de ZF: 2,5g/L, 5,0g/L e 7,5g/L. Condições experimentais: ABS; pH 7,0; temperatura $25\pm 1,0^{\circ}\text{C}$; tempo de experimento: 120 minutos (as linhas indicam o modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem; os pontos os dados experimentais).65
- Figura 7: Remoção de coliformes totais por filtração granular adsortiva em coluna de leito fixo para os diferentes sólidos: CP, CAP e ZF. Condições experimentais: tipo de água: AB; tempo de operação: 24 horas; tempo de residência: 2 minutos; experimentos em triplicata. .66
- Figura 8: Decomposição de peróxido de hidrogênio com o tempo na presença de ZF. Condições experimentais: tempo de reação: 120 minutos; concentração inicial de H_2O_2 : 100mg/L; concentrações de ZF de 20g/L e 40g/L.68
- Figura 9: Comparação entre a cinética de adsorção de *E.coli* (ABS) em ZF e adsorção + peroxidação nas concentrações de 25, 50, 75 e 100mg/L e concentração de ZF de: (a) 10,0g/L; (b) 7,5g/L; (c) 5,0g/L; (d) 2,5g/L.70
- Figura 10: Comparação entre a cinética de oxidação de *E.coli* (ABS) utilizando H_2O_2 + ZF e modelo de peroxidação de *E.coli*. As linhas indicam o modelo de oxidação somente com H_2O_2 . Onde as concentrações de ZF são: (a) 10g/L; (b) 7,5g/L e (c) 5g/L e concentração de peróxido de hidrogênio de 25, 50, 75 e 100 mg/L....72
- Figura 11: Remoção de coliformes totais por filtração granular e oxidação catalítica utilizando CP e diferentes tempos de residência: (a) 20, (b) 10 e (c) 2 minutos. (Média de três dias, dosagens de H_2O_2 de 100, 85 e 75mg/L; os dados de filtração representam o resultado da remoção

de coliformes totais, sem adição de peróxido de hidrogênio, utilizando tempos de residência de 20, 10 e 2 minutos). Água utilizada: AB. ... 76

Figura 12: Remoção de coliformes totais através de filtração granular adsorptiva e peroxidação catalítica utilizando o sólido CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos – 8 horas de operação; média de três dias consecutivos, com dosagens de H₂O₂ de 75, 60 e 50mg/L. Filtração – TR: 2min representa a aplicação de filtração granular com CP, sem adição de peróxido de hidrogênio, no tempo de residência de 2 minutos. Tipo de água utilizada: AB..... 78

Figura 13: Remoção de coliformes totais através de filtração granular adsorptiva e peroxidação catalítica utilizando CP com diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos – 24 horas de operação, média de três dias, com dosagens de H₂O₂ de 60mg/L, dois diferentes diâmetros de partícula do CP (Dp= 0,75mm e 1,0mm). Tipo de água utilizada: AB. 79

Figura 14: Remoção de coliformes totais utilizando filtração granular adsorptiva e peroxidação catalítica utilizando CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 24 horas de operação; Dp = 1,0mm e dosagem de peróxido de hidrogênio de 60mg/L, média de 3 dias consecutivos. Tipo de água utilizada: AB. 80

Figura 15: Resultados obtidos para os parâmetros: cor (a), pH (b) e turbidez (c) pela aplicação de filtração granular adsorptiva e peroxidação catalítica utilizando CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 24 horas de operação; Dp=1,0mm e dosagem de H₂O₂ de 60mg/L, experimentos em triplicata. Tipo de água utilizada: AB..... 82

Figura 16: Remoção de coliformes totais na ampliação de escala da aplicação de filtração granular e peroxidação catalítica utilizando CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 8 horas de operação; Dp = 1,0mm e dosagem de peróxido de hidrogênio de 60mg/L. Média de 8 dias consecutivos de operação. Tipo de água utilizada: AB..... 83

Figura 17: Resultados: cor (a), pH (b) e turbidez (c) obtidos pela ampliação de escala da aplicação de filtração granular adsorptiva e peroxidação catalítica utilizando CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 8 horas de operação; Dp = 1,0mm; dosagem de H₂O₂ de 60mg/L; média de 8 dias consecutivos. Tipo de água utilizada: AB..... 85

- Figura 18: Remoção de coliformes totais através de filtração granular adsortiva com ZF e peroxidação em coluna de leito fixo. Condições experimentais: concentração de H_2O_2 : 40, 50 e 60mg/L; tempo de residência 2 minutos; 24 horas de operação; média de 3 dias consecutivos. Tipo de água utilizada: AB. (A legenda filtração indica resultado obtido pela aplicação de filtração no tempo de residência de 2 minutos sem adição de peróxido de hidrogênio).....86
- Figura 19: Resultados de cor (a), pH (b) e turbidez (c) obtidos pela aplicação de filtração granular adsortiva e peroxidação com ZF. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 24 horas de operação; dosagem de H_2O_2 de 50mg/L, experimentos em triplicata. Tipo de água utilizada: AB. VMP: valor máximo permitido; VmP: valor mínimo permitido.89
- Figura 20: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do ZF (a), CP (b) (Vargas, 2008) e CAP (c) (Madeira, 2003) antes dos tratamentos realizados.91
- Figura 21: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do ZF após os tratamentos realizados: (a) Filtração (b) oxidação.92
- Figura 22: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do CP após os tratamentos realizados: (a) filtração (b) oxidação.93
- Figura 23: Análise de difração de raios-X aplicadas nas amostras ZF antes do tratamento, na filtração e na oxidação.95
- Figura 24: Análise de difração de raios-X aplicadas nas amostras CP antes do tratamento, na filtração e na oxidação.96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Padrões de potabilidade – Portaria nº 518/2004 – Ministério da Saúde.	31
Tabela 2: Caracterização da água bruta (AB).	48
Tabela 3: Caracterização dos meios granulares utilizados.	49
Tabela 4: Característica da coluna de adsorção em leito fixo para os experimentos.	51
Tabela 5: Condições do planejamento experimental.	56
Tabela 6: Parâmetros obtidos pela análise da Isoterma de adsorção de Freundlich em para os sólidos ZF e CP.	63
Tabela 7: Parâmetros cinéticos obtidos através dos modelos de adsorção de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.	64
Tabela 8: Parâmetros cinéticos do modelo de L-H para decomposição de H_2O_2 em presença de CP (Dantas, 2005).	67
Tabela 9: Constantes de velocidades das reações.	74
Tabela 10: Especificação do sistema e condições operacionais.	97
Tabela 11: Cálculo do investimento inicial.	98
Tabela 12: Cálculos iniciais para estimativa de custo operacional.	99
Tabela 13: Comparativo de custos entre processo CP e ZF.	100
Tabela 14: Comparativo dos resultados obtidos para os sólidos CP e ZF.	101

SIMBOLOGIA

AB	água bruta
ABS	água bruta sintética
AH	entalpia de adsorção
b	grau de afinidade, constante de equilíbrio de adsorção
BET	área superficial (método Brunnauer, Emmett e Teller, 1938)
C ₀	concentração inicial do agente oxidante
CAP	Carbotrat AP
C _e	concentração de bactérias na fase líquida no equilíbrio
CP	Carbotrat Premium
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DBP	subproduto da desinfecção
D _p	diâmetro de partícula
DQO	Demanda química de oxigênio
ETA	Estação de tratamento de água
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
HO [*]	radical hidroxil
K	constante cinética da reação de desinfecção
k	constante de velocidade
k _{a1}	constante da velocidade de adsorção pseudo primeira ordem
k _{a2}	constante de velocidade de adsorção pseudo segunda ordem
K _F	constante de equilíbrio de adsorção – Modelo de Freundlich
k _{in}	constante da velocidade de difusão intrapartícula
k _L	constante de equilíbrio de adsorção – Modelo de Langmuir
k _{LH}	constante de velocidade – Langmuir Hinshelwood
K _{LH}	constante de velocidade – Langmuir Hinshelwood
m	constante de redução do peróxido de hidrogênio
MS	Ministério da saúde
N	concentração de microorganismos no tempo t
n	constante de concentração (coeficiente de diluição) para o peróxido de hidrogênio
n	constante de Freundlich que representa afinidade adsorvente/adsorbato

N_0	Concentração inicial de microorganismos
NMP	número mais provável
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
pH	potencial hidrogeniônico
POA	Processo de oxidação avançada
q	número de bactérias adsorvidas por unidade de massa de sólido
q_e	quantidade adsorvida de <i>E.coli</i> no equilíbrio
q_{e2}	quantidade de <i>E.coli</i> adsorvida no equilíbrio
q_{max}	capacidade máxima de adsorção, relacionada a cobertura de uma monocamada
q_t	quantidade adsorvida de <i>E.coli</i> no tempo t
R^2	coeficiente de correlação
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
T	Temperatura
t	Tempo
TiO ₂	dióxido de titânio
Tr	tempo de residência
UFC	unidade formadora de colônia
UV	Ultravioleta
UV ₂₄	Absorbância no comprimento de onda de 245nm
UV_{5nm}	
VmP	Valor mínimo permitido estipulado na Portaria n° 518/MS
VMP	Valor máximo permitido estipulado na Portaria n° 518/MS
ZF	zeólita Filtrocel
[H ₂ O ₂]	Concentração de peróxido de hidrogênio
[H ₂ O ₂] ₀	Concentração inicial de peróxido de hidrogênio
ΔH	Entalpia de Adsorção

RESUMO

O agente de desinfecção mais comumente utilizado tanto na produção de água potável como em plantas de tratamento de efluentes é o cloro e seus compostos relacionados, como hipoclorito de sódio e de cálcio. Devido à formação dos subprodutos da desinfecção, têm-se buscado novas alternativas de processos com esta finalidade. Nos recentes anos, os processos de oxidação avançada têm merecido destaque entre os processos de degradação de contaminantes orgânicos e desinfecção de águas e efluentes líquidos. Dentre os processos de oxidação avançada, os processos catalíticos em fase homogênea ou heterogênea são aqueles que combinam um oxidante forte, como ozônio ou peróxido de hidrogênio, e um catalisador metálico ou de óxido metálico, para a geração de radicais livres oxidantes, capazes de decompor não seletivamente inúmeros compostos dissolvidos. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação de filtração granular adsortiva e peroxidação catalítica para obtenção de água potável, utilizando catalisadores heterogêneos à base de óxidos metálicos. Ensaios pilotos de filtração granular adsortiva foram realizados e dois tipos de carvões e um tipo de zeólita natural foram avaliados. Um dos carvões, que possui aderido a sua superfície óxidos e hidróxidos de ferro, e a zeólita natural foram avaliados como catalisadores na peroxidação catalítica em leito fixo. Neste processo, foi avaliada a influência do tempo de residência, do diâmetro de partícula do catalisador e da dosagem de peróxido de hidrogênio. Foi avaliado o comportamento do sistema na ampliação de escala para o carvão testado e os custos envolvidos na aplicação de ambos os sólidos. Foi avaliada a capacidade adsortiva e a cinética de adsorção da bactéria *E.coli* sobre os sólidos, bem como a cinética de desinfecção da bactéria em reatores descontínuos utilizando uma solução sintética de *E.coli* ATCC 25922 livre de interferentes. Na aplicação na filtração granular adsortiva o sólido que apresentou melhores resultados foi a zeólita, seguida dos carvões. Na aplicação de oxidação catalítica utilizando o carvão que possui óxidos de ferro impregnados a sua superfície, a vazão de água aplicada foi o fator mais significativo para o processo, a melhor condição experimental foi no tempo de residência de 2 minutos e dosagem de peróxido de hidrogênio de 60mg/L. O diâmetro de partícula do carvão não influenciou na eficiência de remoção de coliformes totais e fecais. O sistema apresentou estabilidade em 24 horas de operação e os resultados foram reproduzidos na ampliação de escala. Na aplicação da zeólita em leito fixo combinada com peróxido de hidrogênio, a melhor

condição operacional foi no tempo de residência de 2 minutos e dosagem de peróxido de hidrogênio de 50mg/L. A zeólita apresentou capacidade adsorptiva para a bactéria *E.coli*, sendo o equilíbrio de adsorção descrito pelo modelo de Freundlich. No estudo cinético de adsorção, os dados experimentais ajustaram-se ao modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem. Quando utilizada a mesma instalação, os custos envolvidos na aplicação de zeólita e um dos carvões em leito fixo combinados com peroxidação para obtenção de água potável, foram de R\$ 1,70 e R\$ 0,29 por metro cúbico tratado, respectivamente. Esta diferença é resultado das características operacionais dos sistemas, quando aplicados os diferentes sólidos. Os resultados obtidos indicaram que ambos os sólidos podem ser utilizados no processo de obtenção de água potável, que nas condições experimentais otimizadas atenderam aos parâmetros de potabilidade estipulados na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde.

ABSTRACT

The disinfecting agent most commonly used both in the production of potable water as well as in effluent treatment plants is chlorine and its related compounds, such as sodium hypochlorite and calcium hypochlorite. Due to the formation of subproducts of disinfection, new alternatives of processes with this purpose have been sought for. In recent years, the processes of advanced oxidation have merited highlighting among the processes of degradation of organic contaminants and water and wastewater disinfection. Within the processes of advanced oxidation, the catalytic processes in a homogeneous or heterogeneous phase are those that combine a strong oxidant, such as ozone or hydrogen peroxide, and a metallic or metallic oxide catalyzer for the generation of free radical oxidants, capable of non-selective decomposition of innumerable dissolved compounds. The objective of the present study was to evaluate the application of adsorptive granular filtration and catalytic peroxidation for obtaining potable water, using heterogeneous catalyzers with a metallic oxide base. Pilot trials of adsorptive granular filtration were undertaken and two types of carbon media and one type of natural zeolite were evaluated. One of the carbon media, which has oxides and iron hydroxides bound to its surface, and a natural zeolite were evaluated as catalyzers in the catalytic peroxidation in a fixed bed. In this process, the influence of residence time, the particle diameter of the catalyzer and the dosage of hydrogen peroxide were analyzed. The behavior in the scale amplification of the system for the carbon media tested and the costs involved in the application of both solids were evaluated. The adsorptive capacity and the kinetics of adsorption of the bacteria *E.coli* on the solids was evaluated, as well the kinetics of disinfection of bacteria in discontinuous reactors using a synthetic solution of *E.coli* ATCC 25922 free of interferences. In application in adsorptive granular filtration, the solid that presented the best results was zeolite, followed by the carbon media. In the application of catalytic oxidation using the carbon media, which has iron oxides impregnated on its surface, the inlet flow of water applied was the most significant factor for the process; the best experimental condition was in time of residence of 2 minutes and dosage of hydrogen peroxide of 60mg/L. The particle diameter of the carbon media did not have an influence on the efficiency of removal of total and fecal coliforms. The system presented stability in 24 hours of operation and the results were reproduced in amplification of scale. In application of the zeolite in a fixed bed combined with hydrogen peroxide, the best

operational condition was in the time of residence of 2 minutes and a dosage of hydrogen peroxide of 50mg/L. The zeolite presented adsorptive capacity for the *E.coli* bacteria, with the adsorption equilibrium being described by the Freundlich model. In the kinetic study of adsorption, the experimental data were adjusted to the model of adsorption of pseudo- second order. When the same installation was used, the costs involved in the application of zeolite and one of the carbon media in a fixed bed combined with peroxidation for obtaining potable water were of R\$ 1.70 and R\$ 0.29 per cubic meter treated respectively. This difference is a result of the operational characteristics of the systems, when the different solids are applied. The results obtained indicated that both solids may be used in the process of obtaining potable water, which in the optimized experimental conditions met the potability parameters stipulated in Government Directive no. 518/2004 from the Ministry of Health.

1. INTRODUÇÃO

Uma variedade de técnicas físicas e químicas são rotineiramente utilizadas no processo de desinfecção de água potável, incluindo cloração, aplicação de ozônio e luz ultravioleta. Outras tecnologias emergentes incluem também a filtração por membrana, desinfecção por íons de cobre e prata, processos fotocatalíticos, radiação gama e processos de oxidação avançada (Jyoti e Pandit, 2003).

O agente de desinfecção mais comumente utilizado tanto na produção de água potável como em plantas de tratamento de efluentes é o cloro e seus compostos relacionados, como hipoclorito de sódio e de cálcio. A cloração tem sido universalmente praticada no processo de desinfecção de água, na prevenção de doenças infecciosas, em função de suas vantagens como: baixo custo e eficiência em uma ampla faixa de pH; necessidade de dosagens e tempo de contato relativamente baixos com o uso de dióxido de cloro como desinfetante efetivo (Huang et al., 1997). No entanto, as principais desvantagens da inativação de microorganismos com o uso do cloro podem ser resumidas como: 1) formação de subprodutos tóxicos como: trihalometanos, ácidos haloacéticos e outros halogênios orgânicos dissolvidos, que são potenciais carcinogênicos mesmo a baixas concentrações; 2) baixa eficiência na inativação de esporos, cistos e algumas viroses, quando utilizadas baixas dosagens para remoção de coliformes; 3) alteração na eficiência, afetada pela presença de nitrito e concentração de sólidos suspensos; e 4) altos investimentos, quando necessária a decloração para atendimento dos padrões de potabilidade (Sun et al., 2003).

Devido à formação dos subprodutos da desinfecção, têm-se buscado novas alternativas de processos com esta finalidade. Nos recentes anos, os processos de oxidação avançada têm merecido destaque dentre os processos de degradação de contaminantes orgânicos e desinfecção de águas e efluentes líquidos (Chand et al, 2007).

Dentre os processos de oxidação avançada, os processos catalíticos em fase homogênea ou heterogênea são aqueles que combinam um oxidante forte, como ozônio ou peróxido de hidrogênio, e um catalisador metálico ou de óxido metálico, para a geração de radicais livres oxidantes, capazes de decompor não seletivamente inúmeros compostos dissolvidos.

A oxidação com reagente Fenton, que é baseada no íon ferroso e em peróxido de hidrogênio, tem se mostrado uma tecnologia efetiva para decomposição de uma grande quantidade de contaminantes orgânicos. As vantagens do reagente Fenton sobre os métodos de

oxidação são numerosas, incluindo: alta eficiência, simplicidade na decomposição de contaminantes (eventualmente não deixando resíduos), estabilizada para tratar uma ampla gama de substâncias, sem necessidade de equipamentos especiais, entre outras. Em adição, as condições operacionais são usualmente brandas (pressão atmosférica e temperatura ambiente), e o peróxido é facilmente manuseável sendo que seu excesso decompõe-se em produtos ambientalmente seguros (Ramirez et al., 2007).

Embora a eficiência do processo Fenton homogêneo seja elevada, a necessidade de ajuste do pH e posterior coagulação e decantação do lodo férrico, com reaproveitamento limitado do catalisador (FeII), são alguns dos aspectos que têm levado à busca de catalisadores heterogêneos, cuja atividade seja independente do pH, que sejam também atraentes do ponto de vista econômico.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo estudar a aplicação de filtração granular adsortiva e oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio para obtenção de água potável, utilizando um catalisador heterogêneo à base de óxidos metálicos.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a aplicação de filtração granular adsortiva para remoção de contaminantes e *E.coli* utilizando carvão Carbotrat Premium[®], Carbotrat AP[®] e a zeólita Filtrocel[®] em coluna de leito fixo para obtenção de água potável;
- Avaliar a capacidade adsortiva da zeólita natural Filtrocel[®] na remoção de *E.coli*;
- Estudar a cinética de desinfecção de *E.coli* utilizando a combinação Zeólita Filtrocel[®] e peróxido de hidrogênio;
- Estudar a obtenção de água potável através da aplicação do processo Fenton heterogêneo em escala piloto, utilizando Carbotrat Premium[®] e a zeólita Filtrocel[®] como catalisadores, em reator contínuo de leito fixo, avaliando a influência do tempo de residência, diâmetro de partícula do catalisador e dosagem de peróxido de hidrogênio;
- Avaliar a ampliação de escala do processo Fenton utilizando Carbotrat Premium[®] para obtenção de água potável;
- Avaliar os custos operacionais envolvidos na aplicação dos processos que utilizam Carbotrat Premium[®] e zeólita Filtrocel[®] como meios granulares e peroxidação para obtenção de água potável.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água potável

Segundo a portaria n° 518/2004 do Ministério da Saúde, o conceito de água potável é “água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde”. O processo de tratamento de água para fins de potabilidade consiste em diversas etapas, objetivando a remoção de sólidos suspensos, substâncias húmicas resultantes da degradação de plantas e animais nos corpos de captação, e microrganismos presentes nas águas naturais.

Nas estações de tratamento de água (ETA's), a água bruta passa por diversos processos físico-químicos, sendo os principais: a coagulação, floculação, decantação, filtração, correção do pH, desinfecção e fluoretação.

Na coagulação, adiciona-se à água o agente coagulante (sais de alumínio e/ou ferro) e realiza-se a agitação rápida da solução. Após a mistura rápida, a água segue para os floculadores, que podem ser mecânicos ou hidráulicos (chicanas), onde, sob agitação lenta, as partículas se juntam, formando os flocos (floculação). Após a formação dos flocos, ocorre a decantação (sedimentação) nos decantadores (tanques de decantação). Os flocos, sendo mais pesados que a água, depositam-se no fundo, formando uma camada de lodo que periodicamente é removida através de lavagens ou descargas. Após a decantação, a água passa pelos filtros de areia e/ou carvão antracitoso, onde as partículas e microrganismos que não sedimentaram no decantador ficarão retidos no leito filtrante (filtração). A água passa por gravidade pelo leito filtrante e é recolhida em um canal de água filtrada. Periodicamente os filtros são lavados para remoção de partículas retidas no leito, invertendo-se o fluxo da água (Madeira, 2003).

Os programas de monitoramento de água potável incluem um grande número de parâmetros de qualidade, com o objetivo de detectar totalmente os possíveis contaminantes presentes na água tratada. Os principais parâmetros físico-químicos monitorados incluem: pH, temperatura, oxigênio dissolvido, matéria orgânica e particulada e condutividade específica. Microrganismos indicadores, como coliformes totais e fecais são os utilizados comumente para medida da qualidade microbiológica de água potável (Plummer e Long, 2007).

Os parâmetros monitorados para produção de água potável segundo a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (ANEXO) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Padrões de potabilidade – Portaria nº 518/2004 – Ministério da Saúde.

Parâmetro	Unidade	Valores máximos permitidos
<i>Escherichia coli</i> ou coliformes termotolerantes	UFC/100mL	Ausência
Cloro residual livre	mg/L	0,5 a 2,0
pH	-	6,0 a 9,5
Alumínio	mg/L	0,2
Amônia	mg/L	1,5
Cloreto	mg/L	250
Cor aparente	mg/L	15
Dureza	mg/L	500
Etilbenzeno	mg/L	0,2
Ferro	mg/L	0,3
Manganês	mg/L	0,1
Monoclorobenzeno	mg/L	0,12
Odor	-	Não objetável
Gosto	-	Não objetável
Sódio	mg/L	200
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	1000
Sulfato	mg/L	250
Sulfeto de hidrogênio	mg/L	0,05
Surfactantes	mg/L	0,5
Tolueno	mg/L	0,17
Turbidez	UT	5
Zinco	mg/L	5
Xileno	mg/L	0,3

Fonte: Portaria nº 518/2004- MS.

Presença de microorganismos na água de abastecimento

A presença de organismos patogênicos na água para fins de abastecimento tem sido de crescente interesse, especialmente com organismos que podem se multiplicar nos sistemas de distribuição. Para avaliar a qualidade da água potável, a *Escherichia coli* é universalmente

utilizada como principal microorganismo indicador (Simpson et al., 2002).

A *Escherichia coli* está presente no trato intestinal de uma ampla gama de animais. A *E.coli* é um organismo procariótico consistindo em uma única célula autônoma, muito pesquisada do ponto de vista genético e fisiológico. Este microorganismo pertence à família *Enterobacteriaceae*, que é definida com Gram-negativa, não produz esporos, é anaeróbia facultativa, significando que esta pode ter um metabolismo tanto respiratório quanto fermentativo (Marugán et al., 2008).

O “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” define o grupo coliforme como: “todas as bactérias aeróbias ou anaeróbias facultativas, gram negativas, não esporuladas e na forma de bastonete”, as quais fermentam a lactose com formação de gás dentro de 48 horas a uma temperatura de 35°C. Podem ser classificadas em: *Escherichia*, *Aerobacter*, *Citrobacter*, *Klebsiela* e outros gêneros como a *Serratia*.

As principais doenças relacionadas à ingestão de água contaminada pela presença de microorganismos são: cólera; disenteria amebiana; disenteria bacilar; febre tifóide e paratifóide; gastroenterite; hepatite infecciosa; leptospirose; paralisia infantil e salmonelose (Madeira, 2003).

3.2 Desinfecção de águas e efluentes

Os processos de desinfecção podem ser definidos como aqueles nos quais se deseja inativar ou destruir os organismos patogênicos e outros microrganismos indesejados. A utilização da desinfecção como uma medida de controle de microrganismos teve início no século XX, e sua importância para a saúde pública pode ser vista através do controle de doenças como a febre tifóide (Vargas, 2008).

Os mecanismos envolvidos na desinfecção dos organismos patogênicos (Gonçalves, 2003) são:

- Destruição ou danificação da parede celular, do citoplasma ou do núcleo celular. O agente desinfetante atua sobre os componentes dessas estruturas celulares, impedindo que desenvolvam suas funções elementares adequadamente.
- Mudanças de importantes compostos envolvidos no metabolismo, como enzimas e seus substratos, alterando o balanço de energia na célula.

- Alteração nos processos de síntese e crescimento celular, mediante alteração de funções como a síntese de proteínas, de ácidos nucleicos e coenzimas.

Os agentes comumente utilizados na desinfecção tanto em plantas de tratamento efluentes como de água potável são o cloro e seus compostos relacionados, como hipoclorito de sódio e cálcio e dióxido de cloro, sendo o cloro o desinfetante mais amplamente utilizado. No entanto, no início dos anos 70, foi relatado que o cloro reage com a matéria orgânica presente na água e nos efluentes a serem tratados para produzir vários subprodutos da desinfecção (DBP's) (Crittenden et al., 2005 *apud* Paleologou et al., 2007). Da grande variedade dos DBP's formados, os trihalometanos e os ácidos haloacéticos são os mais pesquisados e foram considerados como sendo compostos carcinogênicos e/ou mutagênicos. Em adição, a cloração da água tem sido associada com os problemas de odor e sabor causados não somente pelo cloro por si mesmo, mas também pelo odor dos subprodutos da desinfecção (Freuze et al., 2005).

Devido ao problema da formação de DBP's, o foco das pesquisas mais recentes tem sido o desenvolvimento de métodos alternativos de desinfecção. Nos últimos anos, processos de oxidação avançada (POA's) têm recebido considerável atenção para a degradação de contaminantes orgânicos, bem como para desinfecção de águas e efluentes (Parsons, 2004).

Métodos alternativos como a radiação UV, H_2O_2 , H_2O_2/UV , processos fotocatalíticos que utilizam a luz solar/ TiO_2 , luz solar/ TiO_2/Fe^{3+} , membranas, ozônio, processo Fenton e foto-Fenton e filtração adsortiva podem ser utilizados substituindo os processos convencionais no tratamento de água e efluentes (Gehr et al., 2003; Matak et al., 2004; Machairas, 2004; Arrojo et al., 2005; Caron et al., 2007; Rincón e Pulgarin, 2006; Murray e Parsons, 2004; Vargas et al., 2007; Barbosa et al., 2008).

A escolha de um método para a desinfecção dependerá de alguns fatores (Vargas, 2008):

- habilidade de controlar e destruir os diferentes agentes infecciosos sob condições normais de operação;
- características que possam ameaçar pessoas e ambiente durante e após a aplicação;
- segurança de manuseio, estocagem e transporte;
- custo.

3.3 Desinfecção utilizando peróxido de hidrogênio

As propriedades bactericidas e/ou antisépticas do peróxido de hidrogênio tem sido conhecidas por muitos anos devido a sua eficácia, versatilidade, e manipulação razoavelmente segura. O efeito bactericida do peróxido de hidrogênio em sistemas biológicos tem sido documentado nos últimos anos, mostrando inibição do crescimento e/ou inativação de microorganismos patogênicos como bactérias vegetativas, fungos, vírus, micobactérias e esporos de bactérias quando utilizada quantidade apropriada do desinfetante e condições operacionais adequadas (Labas et al., 2007).

Peróxido de hidrogênio tem sido utilizado para redução de DBO, DQO, odor ofensivo e espumas em resíduos industriais por muitos anos. Enquanto o custo para tratamento deste tipo de efluente através de oxidação química é muito mais caro do que os tratamentos físicos e biológicos, o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado como único tratamento ou como uma otimização dos processos de tratamentos biológicos e físicos existentes. O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado sozinho ou na presença de um catalisador, como Ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), luz ultravioleta, ozônio e álcalis. Devido à efetividade do peróxido de hidrogênio como um forte oxidante químico no tratamento de água, a aplicação deste processo de oxidação avançada têm sido testada amplamente (Ksibi, 2006).

O peróxido de hidrogênio é uma excelente fonte de oxigênio, radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot -}$) e radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que são altamente tóxicos para os microorganismos (Labas et al., 2007). No entanto, o mecanismo exato pelo qual o H_2O_2 produz compostos letais para muitos microorganismos não tem sido claramente elucidado, mas devido sua habilidade de produzir derivados com propriedades fortemente oxidantes, estes são os possíveis causadores de danos aos ácidos nucléicos, enzimas e constituintes das membranas (Schurman, 2001).

A destruição de agentes patogênicos envolve uma série de fatores como: a ação da enzima catalase sintetizada no metabolismo microbiano, as dificuldades difusivas dos radicais hidroxil em oxidar efetivamente a membrana celular, a capacidade adaptativa ou mutagênica de alguns microrganismos e ainda a fase de crescimento microbiano em que se encontram as células, visto que células jovens são mais sensíveis que as que se encontram na fase estacionária de crescimento (Vargas, 2008).

As macromoléculas celulares envolvidas no processo de desinfecção com H_2O_2 são as proteínas, lipídios e ácidos nucléicos.

Contudo, os danos causados nestas moléculas dependem do tempo de exposição e da concentração administrada do agente oxidante (Semchysyn et al., 2005). Torna-se necessário então estudos que avaliem os mecanismos e a cinética de inativação de microorganismos envolvendo os principais oxidantes aplicados como: cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio, entre outros.

Vargas (2008) avaliou a cinética de inativação das células de *E.coli* (ATCC 25922) presentes em solução sintética com esta bactéria. A reação foi modelada de acordo com o modelo de Hom (1972) modificado, Equação 1, que considera a variação da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo.

$$\frac{dN}{dt} = -k_1 \cdot N \cdot t^m \cdot [H_2O_2]^n \quad (1)$$

Onde:

N = concentração de microorganismos no tempo t (UFC/mL);

k_1 = constante cinética (min^{-1});

$[H_2O_2]$ = concentração de H_2O_2 (mg/L);

m = constante de redução do H_2O_2 ;

n = constante de concentração (coeficiente de diluição/ ordem da reação).

O peróxido de hidrogênio em soluções aquosas é estável, mas sua decomposição pode ser induzida e acelerada substancialmente na presença de íons metálicos freqüentemente encontrados em efluentes e águas, como ferro e manganês (Wagner et al., 2002 *apud* Vargas, 2008).

No estudo realizado por Vargas (2008), a redução da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo foi descrito com uma reação de segunda ordem, conforme apresentado na Equação 2, que integrando resulta na Equação 3.

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2 \cdot [H_2O_2]^2 \quad (2)$$

$$[H_2O_2] = \frac{1}{\frac{1}{[H_2O_2]_0} + k_2 \cdot t} \quad (3)$$

A combinação das Equações 1 e 3, resulta na Equação 4, utilizada por Vargas (2008) para descrever a inativação de coliformes totais

através de oxidação com peróxido de hidrogênio sem interferentes na solução.

$$N = N_0 \cdot (k_2 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t + 1)^{-\frac{k_1}{k_2}} \quad (4)$$

Onde:

N_0 = número de colônias bacterianas (UFC/100mL);

N = número de colônias bacterianas no tempo t (UFC/100mL);

k_1 = constante de pseudo-primeira ordem de inativação celular (min^{-1});

k_2 = constante de pseudo-segunda ordem de inativação celular (min^{-1});

$[H_2O_2]_0$ = concentração inicial de peróxido de hidrogênio (mg/L).

As constantes k_1 e k_2 obtidas por Vargas (2008), através da relação entre os dados experimentais e a Equação 4, foram $0,043\text{min}^{-1}$ e $0,058\text{min}^{-1}$, respectivamente, para oxidação não catalítica de *E.coli* com peróxido de hidrogênio.

Desta forma, torna-se necessário o desenvolvimento de novas pesquisas que avaliem o desempenho do H_2O_2 e seu uso em conjunto com outros agentes, para esclarecer a sua ação desinfetante e os efeitos causados nos microrganismos, além de desenvolver catalisadores ativos e estáveis capazes de diminuir o tempo para destruição total dos microrganismos, ou através de mudança de mecanismo das reações, possibilitar a redução do consumo de peróxido de hidrogênio.

3.4 Processos de Oxidação Avançada (POA's)

Entre os processos que têm tido grande interesse de pesquisadores no tratamento de águas e efluentes apresentam-se os processos de oxidação avançada. Estes processos são caracterizados pela habilidade de formar espécies oxidantes fortes, como o radical hidroxil, na água a ser tratada. O radical hidroxil tem sido reportado como oxidante de uma variedade de compostos orgânicos e significativamente mais rápido que o ozônio (Fukushima et al., 2001).

Processos de oxidação avançada são caracterizados por uma vantagem em comum: a capacidade de explorar a alta reatividade dos radicais HO^\bullet nos processos de oxidação que são otimizados para alcançar uma completa degradação e total mineralização dos contaminantes menos reativos. Os contaminantes são oxidados por meio de quatro diferentes reagentes: ozônio, peróxido de hidrogênio, oxigênio e ar ou suas combinações. Estes processos podem também ser combinados com radiação UV.

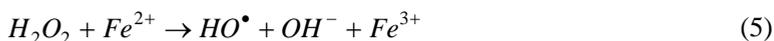
POA's incluem também outras técnicas como métodos baseados em ultra-som, plasma e descarga eletro-hidráulico junto com processos baseados no peróxido de hidrogênio ($H_2O_2 + UV$, Fenton, foto-Fenton), fotólise, fotocatalise e processos baseados no ozônio (O_3 , $O_3 + UV$ e $O_3 +$ catalisador) (Liotta et al., 2008).

Para escolha da tecnologia mais apropriada, alguns aspectos como a concentração, natureza dos contaminantes e o volume de água e efluente deve ser considerada. Uma gama de processos de oxidação avançada tem sido testada para tratamento de água potável contendo ácidos húmicos ou matéria orgânica natural (Thompson et al., 2002).

3.5 Processo Fenton

Reagente Fenton foi descoberto em 1894 quando H. J. H. Fenton observou que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferro. Entretanto, somente a partir da década de 60, este vem sendo aplicado como um processo oxidativo avançado para decomposição de compostos orgânicos (Dantas, 2005).

A oxidação com reagente Fenton é baseada na combinação do íon ferroso e em peróxido de hidrogênio, a partir da reação destes dois compostos o peróxido de hidrogênio é decomposto à radicais hidroxila, conforme representado na Equação 5.



Os radicais hidroxila gerados podem assim reagir com íons ferrosos (Equação 6), para formar íons férricos, ou com os compostos orgânicos, oxidando-os (Equação 7).



O resultado da oxidação dos compostos orgânicos são usualmente produtos de baixo peso molecular, facilmente biodegradáveis podendo em alguns casos serem reduzidos a dióxido de carbono e água. No entanto, a reação homogênea no processo Fenton tem a seguinte desvantagem: as reações catalisadas homogeneamente necessitam de cerca de 50-80mg/L de íons ferro na solução, o que está bem acima das Diretrizes da União Européia que é de somente 2 mg/L de ferro na água

tratada (Ramirez et al., 2007), ou ainda muito acima do limite máximo permitido pela Portaria nº 518 do MS (0,3 mg/L).

Além disso, a remoção/ tratamento do lodo contendo íons de ferro no final do tratamento de efluentes é um processo de custo elevado, podendo necessitar de grande quantidade de produtos químicos. Para sobrepor estas desvantagens dos processos Fenton homogêneo, a imobilização do catalisador, sobre uma superfície suporte inerte tem sido testada com o objetivo de evitar a etapa de recuperação do catalisador e/ou a presença de íons ferro em solução. Algumas tentativas têm sido feitas para desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, preparados pela incorporação de íons ou óxidos de ferro nos poros do suporte, para serem utilizados em uma ampla faixa de aplicações. Neste âmbito, tem sido mencionado o uso de argilas como suporte para degradação de corantes, o carvão ativado para remoção de fenóis, efluentes têxteis ou oxidação de clorofenóis, ou zeólitas para oxidação de fenóis (Ramirez et al., 2007).

O aspecto chave do processo Fenton é creditado às condições dos reagentes, ou seja, as relações $[Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}]$, $[H_2O_2]$ e características da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos). Estes parâmetros determinam a eficiência da reação global e é importante entender a relação mútua entre eles em termos de produção e consumo de radicais hidroxil (Dantas, 2005).

A maior vantagem do uso de materiais catalíticos é a facilidade na recuperação após o uso. Diferente dos sistemas homogêneos, nos sistemas heterogêneos o catalisador sólido pode ser recuperado por uma operação simples e reutilizado em uma nova operação. Neste sentido, uma das principais vantagens deste tipo de processo é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com perda mínima de espécies ativas nas condições da reação (Gruttadauria et al., 2007).

Os processos de oxidação avançada têm sido também propostos na remoção de ácidos húmicos na água potável. Entre estes processos, o processo Fenton e processo foto-Fenton apresentam resultados satisfatórios na oxidação de ácidos húmicos. As espécies metálicas podem também ter o papel de coagulante após a decomposição do peróxido de hidrogênio a radicais no processo Fenton e foto-Fenton (Murray e Parsons, 2004).

A cobertura de precipitados de óxidos de ferro hidratados impregnados na superfície do carvão mineral mostrou ser capaz de adsorver íons metálicos e remover corantes presentes em efluentes de curtume e da indústria têxtil, sendo a remoção promovida através de

processos de adsorção e precipitação química (Dantas et al., 2006; Sauer, 2006).

Alguns trabalhos têm demonstrado a aplicabilidade do processo Fenton heterogêneo em leito fixo no tratamento terciário de esgoto doméstico, obtendo-se bons resultados quanto à remoção de sólidos suspensos, dissolvidos e na inativação de microorganismos como *E.coli* (Vargas et al., 2007).

3.6 Adsorção

A adsorção é um importante método empregado no tratamento de água com altas eficiências de remoção de contaminantes e sem a formação de subprodutos prejudiciais ao meio ambiente (Peng et al., 2006).

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência ao acúmulo de uma substância sobre a superfície da outra (Blanco, 2001).

O uso de leitos granulares adsorventes que operam com multicamadas de material granular, com tamanhos de partículas diferentes e diferentes densidades formando o leito, pode ser uma opção na melhoria da eficácia do processo de filtração e adsorção, para a remoção de sólidos suspensos e substâncias dissolvidas. Esses filtros podem ser utilizados no tratamento da água, de efluentes, na dessalinização, remoção de contaminantes e microrganismos patogênicos (Spruce, 2004).

A adsorção ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano, balanceadas, portanto, possuem certo grau de insaturação (Ramalho, 1983; Ciola, 1981). A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois, com a diminuição da energia livre superficial, diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro, que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície. As moléculas são mantidas sobre a superfície do sólido pela ação da força resultante que provém desta. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (Ciola, 1981).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (Ciola, 1981). O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (Foust et al., 1982).

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (Ciola, 1981).

3.6.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (Zogorsky et al., 1976).

A seqüência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é a seguinte:

- a) Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- b) Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- c) Migração das moléculas do fluido nos poros, e;
- d) Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão do adsorbato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (Soares, 1998).

Modelos cinéticos de adsorção

A necessidade do desenvolvimento de novos modelos de utilidade prática, para propósitos de projetos tem induzido a pesquisa de expressões empíricas que concordam com os resultados experimentais (Ozacar e Sengi, 2005; Ho e Mckay, 1999).

Os modelos testados para o processo de adsorção de *E.coli* nos sólidos em estudo, foram: cinética de Pseudo 1ª Ordem, cinética de Pseudo 2ª Ordem e difusão intrapartícula.

Cinética de Pseudo 1ª ordem

A equação para cinética de pseudo 1ª ordem está apresentada na Equação 8.

$$\frac{dq_t}{dt} = ka_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

onde ka_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem (L/h); t é o tempo de adsorção (h); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de *E.coli* no equilíbrio e no tempo t , dados em UFC/g.

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ chega-se na Equação 9.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{ka_1}{2,303} t \quad (9)$$

A Equação 9 foi a primeira equação proposta por Lagerdreen (Ho e Mckay, 1999), para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido, sendo uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção em solução líquida.

Os valores de q_e e ka_1 são determinados utilizando a Equação 9 na forma linearizada, pelo gráfico de $\log (q_e - q_t)$ versus t .

Cinética de Pseudo 2ª Ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação pseudo 2ª ordem pode ser expressa conforme a Equação 10 (Ho e Mckay, 1999 e Azizian, 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = ka_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Integrando nos mesmos limites da Equação 9, tem-se como resultado a Equação 11.

$$\frac{1}{(q_{e2} - q_t)} = \frac{1}{q_{e2}} + ka_2 t \quad (11)$$

Pela linearização da equação 11, obtém-se a Equação 12.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{ka_2q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}}t \quad (12)$$

Onde:

ka_2 é a constante de velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem (g.h/UFC);
 q_{e2} é a quantidade de *E.coli* adsorvida no equilíbrio (UFC/g).

Os valores de ka_2 e q_{e2} podem ser obtidos do plote de (t/q_t) versus t . Os modelos cinéticos apresentados acima representam uma adsorção química dependente do tempo.

Cinética da Difusão Intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (Ho e Mckay,1999). Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada.

$$q_t = k_{in}t^{1/2} \quad (13)$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva $q_t = f(t^{1/2})$. Tais plots podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (Fernandes, 2005).

A Equação 13 considera um transporte difusivo apresentando a fórmula linearizada para calculo do parâmetro da constante da velocidade para difusão intrapartícula (k_{in}) dado em UFC/g.(h^{1/2}). Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação R^2 .

3.6.2 Termodinâmica de adsorção

Para conhecimento de um determinado processo de adsorção é necessário conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que este

equilíbrio é alcançado. Os dados de equilíbrio para um determinado sistema são obtidos através das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes tipos de compostos para adsorver uma determinada substância (Fernandes, 2005).

As isotermas de adsorção em fase líquida são representadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida a uma determinada temperatura. Portanto, para uma aplicação específica, as isotermas de adsorção constituem uma das principais informações utilizadas na escolha entre diferentes tipos de adsorventes, para o conhecimento do tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Os estudos de adsorção em condições estáticas são complementados com dados obtidos na cinética de adsorção para determinação dos fenômenos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção (Castilla, 2004; Roostaei e Teze, 2004).

Isoterma de adsorção

A capacidade do carvão ativado e zeólitas na retenção de compostos orgânicos são comumente avaliadas através de isotermas de adsorção em fase líquida (Ania et al., 2002). Os principais modelos de adsorção utilizados são os modelos de Langmuir e Freundlich. As isotermas do tipo Langmuir são encontradas com frequência na literatura, ainda que as premissas da teoria de Langmuir não se cumpram. As isotermas do tipo Freundlich são típicas de superfície heterogêneas e mais freqüentemente encontradas na literatura (Castilla, 2004).

Modelo de Langmuir

A proposição da isoterma de adsorção de Langmuir foi realizada considerando as condições a seguir: (Ciola, 1981).

- a) As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados;
- b) Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida, satisfazendo assim a regra da monocamada;
- c) A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos.

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 14.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (14)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida na partícula no equilíbrio (UFC/g);

q_{\max} = capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (UFC/g);

b = grau de afinidade (mL/g), constante de equilíbrio de adsorção;

C_e = Concentração na fase líquida no equilíbrio (UFC/mL);

b e q_{\max} são estimadas através da linearização, apresentada na Equação 15.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (15)$$

A constante de equilíbrio de Langmuir k_L pode ser determinada pela Equação 16.

$$k_L = q_{\max} \cdot b \quad (16)$$

Através do k_L pode-se determinar a entalpia de adsorção pela Equação 17.

$$k_L = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (17)$$

Valores negativos de entalpia de adsorção indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção, enquanto que valores positivos, indicam que calor é removido da vizinhança.

Modelo de Freundlich

Originalmente empírica, a equação de Freundlich tem a forma geral da Equação 18.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (18)$$

Onde:

q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (UFC/g);

C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio (UFC/mL);

K_F e n são as constantes de Freundlich.

A grandeza do expoente representa adsorção favorável quando n está na faixa de 2 a 10, indicando a capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato (Peruch, 1997).

3.7 Adsorventes

3.7.1 Carvão

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais citados em trabalhos relacionados à adsorção, devido a seu custo relativamente baixo, sendo uma opção na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água. Geralmente apresenta uma área superficial e porosidade elevada, tornando-o capacitado para a adsorção de gases e compostos dispersos ou dissolvidos em líquidos (Oliveira et al., 2002).

A habilidade da adsorção em carvão granular remover uma ampla gama de compostos orgânicos tem sido bem documentada. O uso da adsorção em carvão ativado na indústria da água tem envolvido o controle de odor e sabor na remoção de orgânicos específicos, como compostos organoclorados, bem como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos; para redução de carbono orgânico total; na remoção de precursores de trihalometanos, como ácidos húmicos e fúlvicos; para uso como meio suporte como auxiliar na remoção de compostos orgânicos; para remoção de cloro e remoção de subprodutos da desinfecção por dióxido de cloro (Faust e Aly, 1999).

Para aumentar a atividade catalítica de carvão ativado com o objetivo de reduzir o tempo de reação e operar o sistema em condições brandas, alguns metais como Pt, Pd, Ru e Fe têm sido incorporados ao carvão, resultando em catalisadores estáveis (Quintanilla et al., 2007).

Moreira et al. (2004a) demonstrou a aplicabilidade de um tipo de carvão mineral na remoção de ferro e manganês em água potável. A remoção desses íons metálicos dissolvidos em água é resultado da adsorção de Fe^{2+} , seguida pela oxidação a Fe^{3+} e precipitação de hidróxido de ferro na superfície neutra do carvão.

Vargas (2008) avaliou a adsorção e oxidação catalítica de células de *Escherichia coli* presentes em efluente sintético, preparado com ATCC 25922 e coliformes totais presente no esgoto sanitário tratado utilizando carvão mineral recoberto com óxido de ferro obtendo resultados satisfatórios na redução destes compostos em efluentes.

3.7.2 Zeólita

Zeólitas são aluminosilicatos, possuindo estruturas com áreas internas e externas de até cem metros quadrados por grama e capacidade de troca catiônica em torno de miliequivalentes grama por quilograma (Auerbach et al., 2003). No mínimo 40 tipos de zeólitas já foram sintetizadas. Estes compostos possuem uma estrutura aberta que pode acomodar uma grande variedade de cátions. Tanto as zeólitas naturais como as sintéticas são utilizadas na indústria de adsorventes, modificadores de solo e íons de troca (Kara e Bektas, 2004).

Estes compostos também são materiais catalíticos ideais devido a sua nanoestrutura estar na mesma escala que as moléculas que reagem com seus poros. Sua nanoestrutura e suas propriedades macroscópicas são função das condições de sua fabricação (Bhatia, 1990).

Algumas zeólitas contendo íons de metais de transição têm mostrado ser um catalisador para oxidação catalítica heterogênea de uma série de contaminantes orgânicos com peróxido de hidrogênio. Substratos como fenol, nitrofenol, ácidos carboxílicos e alguns tipos de corantes têxteis foram oxidados com reações Fenton heterogêneo e foto-Fenton (Parkhomchuk et al., 2008).

Rivera-Garza et al. (2000) avaliou o efeito de zeólitas naturais sobre bactérias indicadoras de contaminação na água. Tanto a *Escherichia coli* como *Streptococcus faecalis* foram eliminadas dos sistemas no tempo de contato de aproximadamente 2 horas com os sólidos em estudo.

De La Rosa-Gómez (2002) estudou a aplicação de zeólitas naturais e modificadas com íons de prata utilizando *E.coli* como microorganismo indicador para avaliação da eficiência da desinfecção. A cinética de desinfecção destas bactérias sobre zeólitas enriquecidas com prata mostrou ser dependente da característica da água a ser tratada. O principal mecanismo proposto foi a dessorção dos íons de prata do sólido para o meio líquido e a partir do momento em que a concentração de íons de prata na solução alcançou 0,08mg/L as células de *E.coli* começaram a ser inativadas.

3.8 Filtração adsortiva e oxidação catalítica

O processo de filtração associado à adsorção tem se mostrado uma alternativa promissora no tratamento de efluentes, pois através deste processo é possível obter-se a remoção de metais como ferro, manganês, arsênio, matéria orgânica não biodegradável, sólidos suspensos e dissolvidos, além de microrganismos. Contudo, a

possibilidade de utilizar como componente do leito granular materiais capazes de catalisar a oxidação destes contaminantes associado a um oxidante forte pode aumentar em muito a eficiência do processo (Vargas, 2008).

Na filtração adsortiva as substâncias presentes nas águas residuárias são removidas por adsorção sobre a superfície do meio filtrante. Estas substâncias podem ser oxidadas na superfície de um catalisador heterogêneo em presença de um oxidante, produzindo uma nova superfície de adsorção e conseqüentemente permitindo a continuidade do processo (Sharma et al., 2003).

A eficiência dos materiais adsorventes/catalisadores à base de óxidos de ferro utilizados nos processos de adsorção e filtração depende: do método de preparação, do pH, concentração de ferro na solução, reagente utilizado (FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), temperatura, etc. Porém, independentemente da metodologia utilizada, a cobertura com óxido de ferro aumenta a área superficial, aumenta o ponto de carga zero e aumenta, drasticamente, a capacidade do adsorvente na remoção de íons metálicos em solução (Madeira, 2003).

A filtração adsortiva e filtração de flocos (formação de flocos por oxidação) são mecanismos físico-químicos muito utilizados na remoção de metais presentes em águas subterrâneas. O processo de adsorção pode ocorrer de duas formas: por adsorção química, onde a substância a ser removida reage com a superfície do material adsorvente fixando-se a este e assim formando uma nova camada adsorvente, ou ainda por adsorção física onde em alguns casos é necessária a adição de oxidantes para a formação dos flocos e posterior remoção do material retido (Sharma et al., 2003).

Em adição, outro parâmetro que afeta a adsorção é o tempo de contato entre a água a ser tratada e o material que constitui o leito, o qual é determinado em função da taxa do fluxo da água. A filtração adsortiva terá sua capacidade comprometida no momento em que todos os sítios de adsorção do meio estiverem tomados pelas substâncias contaminantes da água. Assim, o leito estará saturado podendo deixar de adsorver estas substâncias que poderão se desprender do meio e serem arrastadas pela água (Kocher et al., 2004). A subsequente oxidação das espécies adsorvidas permite a renovação constante da superfície ativa, permitindo o uso desses materiais por longos períodos, dependendo de sua estabilidade e resistência à lixiviação.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Água Bruta (AB)

A água bruta, captada diretamente do rio Cubatão na cidade de Joinville – SC, foi utilizada nos experimentos de adsorção e desinfecção utilizando peróxido de hidrogênio em coluna de leito fixo. O equipamento utilizado para realização dos experimentos foi instalado na ETA – Cubatão, na cidade de Joinville, local cedido pela empresa Águas de Joinville.

As características físico-químicas e microbiológicas da água bruta utilizada estão apresentadas na Tabela 2. Os métodos utilizados para realização desta caracterização foram segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 2: Caracterização da água bruta (AB).

Parâmetros	Faixa de resultados	Valores estipulados na legislação*
pH	6,3 – 7,5	6,0 – 9,5
Cor (mgPt/L)	15,0 – 27,0	15,0
Turbidez (NTU)	1,2 – 7,5	5,0
Coliformes Totais (UFC/100mL)	200 – 2000	Ausência
Ferro total (mgFe/L)	0,3 – 1,0	0,3
UV ₂₄₅	0	N/E ⁽¹⁾

*Fonte: Portaria nº518/2004 – MS. ⁽¹⁾Não especificado

Pela análise da Tabela 2 pode-se constatar que na caracterização da água bruta, os parâmetros pH e turbidez apresentam resultados praticamente dentro dos valores máximos e mínimos estipulados na legislação. Já os parâmetros cor, coliformes totais e ferro total apresentam valores acima dos padrões da legislação, o que indica a necessidade de tratamento da AB.

4.2 Água Bruta Sintética (ABS)

A água bruta sintética foi preparada com o objetivo de obter uma solução de *E.coli* livre de interferentes para avaliação do equilíbrio e cinética de adsorção da bactéria nos sólidos em estudo, bem como para avaliar a cinética da reação de desinfecção na presença destes e de H₂O₂.

A ABS foi utilizada nos ensaios de adsorção (isotermas e cinética de adsorção) e no estudo da cinética de desinfecção utilizando zeólita e

carvão (Vargas, 2008) combinados com peróxido de hidrogênio em reatores descontínuos. A água bruta sintética foi preparada com a bactéria *Escherichia coli* – ATCC 25922, bactéria gram-negativa anaeróbia facultativa. As células foram fornecidas pela Fundação André Tosello. A cepa utilizada foi armazenada em tubos inclinados com ágar nutriente e peptona de carne sob refrigeração (4°C) até sua utilização.

O procedimento para preparo da água bruta sintética foi proposto por Watts et al. (2003). As células foram removidas do refrigerador e inoculadas em meio líquido composto por solução nutritiva de 8g/L de peptona de carne e 1g/L de glicose disposto em erlenmeyers de 500mL. Posteriormente, os meios foram incubados em shaker à temperatura de $36 \pm 1^\circ\text{C}$, por 24 horas a uma velocidade de agitação de 150rpm. A biomassa suspensa foi colhida por centrifugação e adicionada em 200mL de solução de peptona de carne 0,001%p/v. Desta solução foram feitas as diluições em água destilada para obtenção da água bruta sintética a ser utilizada nos ensaios.

4.3 Meios granulares utilizados

Os meios granulares utilizados como adsorventes e catalisadores foram: Carbotrat Premium® (CP), Carbotrat AP® (CAP) e a zeólita Filtrocel® (ZF), fornecidos pelas empresas Carbonífera Criciúma e Celta Brasil. As características dos compósitos utilizados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Caracterização dos meios granulares utilizados.

Parâmetro	Unidade	CAP ⁽¹⁾	CP ⁽¹⁾	ZF ⁽²⁾
Massa específica real	(g/cm ³)	1,60 ± 0,05	1,60 ± 0,02	-
Massa específica aparente	(g/cm ³)	0,92 ± 0,04	0,96 ± 0,02	0,98
Tamanho efetivo	mm	1,00 ± 0,05	1,10 ± 0,05	0,70 ± 0,30
Umidade	% em massa	1,22 ± 0,20	1,00 ± 0,10	-
Ponto de carga zero	-	6,5	6,7	6,7
Área BET	(m ² /g)	3,8	3,8	40
Volume de microporos	(cm ³ /g)	2,54E-3	2,54E-3	3,0E-3
Ativação com óxidos de Ferro	-	Não	Sim	Não

Fonte: ⁽¹⁾ Carbonífera Criciúma; ⁽²⁾ Celta Brasil.

A principal diferença entre o sólido CAP e o CP é a presença de óxidos e hidróxidos de ferro aderidos à superfície. Ambos compostos possuem a mesma base, pois são obtidos pelo mesmo processo produtivo, com exceção da etapa de adição de óxidos/hidróxidos à superfície do CP. A ZF é uma zeólita natural composta por minerais de aluminossilicatos hidratados possuindo uma área superficial de aproximadamente $40\text{m}^2/\text{g}$ e diâmetro de partícula aproximadamente 30% menor que os dois carvões utilizados.

Nos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram testados os dois diferentes tipos de carvão, CP e CAP e a ZF. O CAP foi comparado com o CP para avaliação da influência da presença de óxidos e hidróxidos de ferro na capacidade adsortiva do leito, bem como foi feita a comparação entre estes dois sólidos e a ZF. Nos testes de desinfecção utilizando peróxido de hidrogênio e catalisador sólido em coluna de leito fixo, foram testados como catalisadores tanto o CP quanto a ZF, tendo o CP sido utilizado em duas diferentes granulometrias (0,75 e 1,0mm), para verificação da influência do diâmetro de partícula na reação de desinfecção.

4.4 Peróxido de hidrogênio

Foi utilizado peróxido de hidrogênio comercial (50%p/v) fornecido pela empresa Peróxidos do Brasil.

4.5 Adsorção de *E.coli* em carvão (CP e CAP) e zeólita (ZF)

Como um dos objetivos do presente trabalho, foi avaliado o equilíbrio de adsorção de *E.coli* sobre a ZF, bem como a cinética de adsorção, realizados em reatores descontínuos. O estudo da capacidade adsortiva do CP foi realizado previamente por Vargas (2008).

Foi testada a aplicação de filtração granular adsortiva utilizando os sólidos CP, CAP e ZF em coluna de leito fixo para remoção de contaminantes e *E.coli* da água bruta.

4.5.1 Isotermas de adsorção de *E.coli* sobre ZF e CP

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando água bruta sintética (ABS). Todos os experimentos foram realizados a pH 7,0 ajustado por meio da adição de solução de NaOH 0,01N antes da adição de células à solução. Os ensaios foram realizados utilizando ZF em concentrações que variaram entre 2,5 a 10g/L. O volume de ABS utilizado foi de 200mL. Os experimentos foram realizados sob agitação

constante a 150rpm, com duração de 24 horas e a temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$. Não foram realizados ajustes de pH durante o período de adsorção. Uma amostra da solução de ABS sem adsorvente foi submetida às mesmas condições experimentais para avaliação de um possível crescimento das células durante o experimento. Após as 24 horas de experimento, as amostras foram analisadas para verificação da quantidade de *E.coli* final na solução.

A avaliação da capacidade adsorviva da *E.coli* sobre o CP foi realizada por Vargas (2008), conforme procedimento descrito anteriormente.

4.5.2 Cinética de adsorção de *E.coli* sobre ZF

Os experimentos cinéticos foram realizados utilizando ABS, em reatores descontínuos de 600mL. O volume de amostra de ABS utilizado foi de 500mL. O estudo cinético da adsorção de *E.coli* sobre ZF foi realizado com concentrações de adsorvente variando entre 2,5 a 10g/L. A velocidade de agitação foi de 150rpm. O pH da solução foi ajustado em 7,0, antes da adição das células, utilizando uma solução de NaOH 0,01N. Amostras foram coletadas para análise da quantidade de *E.coli* adsorvida nos tempos de reação de 0,2,4,10,20,30,60,90 e 120 minutos.

4.5.3 Adsorção em coluna de leito fixo

Nos experimentos de adsorção realizados em coluna de leito fixo, a água bruta utilizada foi AB. O sistema de filtração consistiu em um filtro confeccionado em aço inox com diâmetro de 19cm e altura de 70cm. Neste sistema foi testada a capacidade adsorviva do carvão CP com os dois diferentes diâmetros de partícula, bem como a capacidade adsorviva do CAP e ZF. As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Característica da coluna de adsorção em leito fixo para os experimentos.

Característica	CAP e CP	ZF
Altura do leito (cm)	50	50
Massa de adsorvente (kg)	11	12
Diâmetro da coluna (cm)	19	19
Vazão de entrada (cm^3/min)	3600	963
Porosidade do leito	0,51	0,14
Tempo de residência (min)	2	2
Temperatura do experimento ($^\circ\text{C}$)	$25\pm 1,0$	$25\pm 1,0$

Retro-lavagem *start-up*

Antes do início da operação de filtração foram realizadas retro-lavagens para remoção de sólidos (finos) retidos junto aos meios granulares utilizados provenientes de seu processamento. Para o sólido CP a retro-lavagem para *start-up* foi realizada com alimentação de água em fluxo ascendente com expansão de 30% do leito durante 5 minutos seguida de 5 minutos em fluxo descendente, durante 25 minutos. Para o sólido ZF o mesmo processo foi realizado, porém com duração total de 20 minutos.

O esquema ilustrativo do sistema utilizado está apresentado na Figura 1.

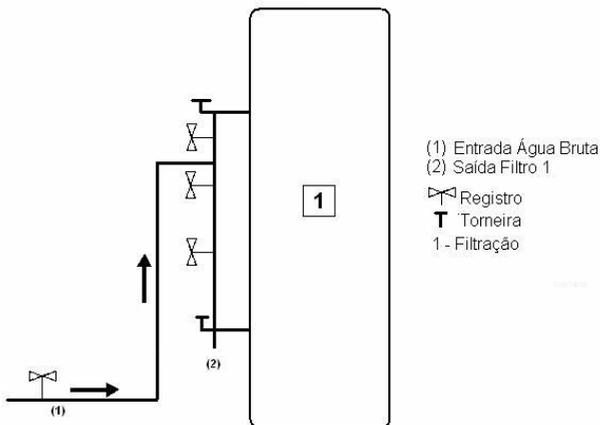


Figura 1: Esquema do processo utilizado para adsorção em coluna.

A água bruta, AB, utilizada nos experimentos foi bombeada diretamente do rio para a entrada do filtro piloto na vazão especificada conforme a Tabela 4. As amostras para análise de remoção de *E.coli* da água bruta foram coletadas na entrada (1) e saída do sistema de filtração (2), realizadas nos intervalos de tempo de 1, 4, 8, 16 e 24 horas de operação durante 3 dias consecutivos. Foram realizadas também, análises para o monitoramento de parâmetros físico-químicos como: pH, cor, turbidez, UV_{254nm} e ferro total nas amostras coletadas. A cada 24 horas de experimento foram realizadas retro-lavagens para recuperação da capacidade adsorptiva do meio filtrante. As retro-lavagens foram realizadas obtendo-se uma expansão do leito de filtração de 30% do seu

volume total, sendo a injeção de água de lavagem realizada em fluxo ascendente durante 25 minutos.

4.6 Cinética da reação de desinfecção de *E.coli* com peróxido de hidrogênio e ZF em reatores descontínuos

A reação de desinfecção da *E.coli* com peróxido de hidrogênio utilizando ZF como catalisador foi estudada em reatores descontínuos. A amostra de água utilizada no presente teste foi a ABS. A aplicação de CP como catalisador na inativação de *E.coli*, nas mesmas condições de reação foi realizada previamente por Vargas (2008).

4.6.1 Cinética de decomposição de H_2O_2 utilizando ZF e CP

Para que os sólidos ZF e CP confirmem seu papel como catalisador na reação de desinfecção de *E.coli* é necessário que o peróxido de hidrogênio seja decomposto à radicais oxidantes na presença destes sólidos. A decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de CP foi realizada anteriormente por Dantas (2005). No presente trabalho foram realizados testes para avaliação da capacidade da ZF em decompor o peróxido de hidrogênio, conforme metodologia apresentada a seguir.

Um volume de 500mL de uma solução de peróxido de hidrogênio (100mg/L e 250mg/L), previamente quantificada, foi colocada em contato com diferentes massas de zeólitas (20 e 40g/L) em recipientes de 600mL. A velocidade de agitação do sistema foi de 150rpm. Nos intervalos de 0, 1, 2, 4, 10, 20, 30, 60 e 120 minutos foram coletadas amostras para medida da concentração de peróxido de hidrogênio final na solução e determinação da quantidade decomposta pela ZF.

4.6.2 Cinética de desinfecção de *E.coli* com H_2O_2 utilizando ZF e CP como catalisador

Com o objetivo de avaliar a cinética da reação de desinfecção de *E.coli* com H_2O_2 em presença de ZF e CP, foram realizados experimentos reacionais em reatores descontínuos. O estudo cinético da reação de desinfecção de *E.coli* em presença de CP foi realizado anteriormente por Vargas (2008). A metodologia utilizada para o estudo da reação utilizando ZF está apresentada a seguir.

A cinética de oxidação catalítica foi realizada em reatores descontínuos de 600mL. Diferentes dosagens de catalisador entre 2,5 e 10g/L foram utilizadas nos experimentos. As dosagens de peróxido de

hidrogênio utilizadas para cada concentração de catalisador foram de 25, 50, 75 e 100mg/L. O acondicionamento das reações foram realizados da seguinte forma: um volume menor que 500mL de solução ABS foi separada previamente, a solução foi então colocada no sistema de agitação e ajustada a velocidade de 150rpm. Após esta etapa, foi realizada a dosagem de catalisador e imediatamente feita a adição do peróxido de hidrogênio com volume e concentração calculada para completar o volume da solução para 500mL e fornecer a concentração de peróxido de hidrogênio estipulada na condição a ser testada. O tempo total para as reações foi de 60 minutos, alíquotas de 1mL da solução foram coletadas nos intervalos de 2, 4, 10, 15, 20, 30 e 60 minutos de reação para análise de coliformes totais e fecais. Em todos os casos, a quantidade máxima de líquido retirada não excedeu 4% do volume total da solução utilizada na reação.

4.7 Desinfecção de água bruta em coluna de leito fixo utilizando CP e ZF

O objetivo desta etapa do projeto foi testar a aplicação de filtração granular adsortiva combinada ao processo de peroxidação catalítica em meio heterogêneo utilizando o carvão CP e a ZF como catalisadores, avaliando a eficiência do processo na inativação de *E.coli* para obtenção de água potável. Este estudo foi dividido nas seguintes etapas:

(a) Avaliar a aplicação de CP ($D_p = 1\text{mm}$) na filtração granular adsortiva combinada com oxidação catalítica, utilizando diferentes tempos de residência e dosagens de peróxido de hidrogênio (Tabela 5);

(b) Estudar a possibilidade de redução de custos com dosagem de peróxido de hidrogênio testando dosagens menores garantindo o atendimento aos padrões de potabilidade;

(c) Testar a estabilidade do sistema em 24 horas de operação realizando amostragens em intervalos de 1 hora;

(d) Com a condição ótima estipulada no item (b), testar a influência do diâmetro de partícula do CP ($D_{p1}=0,75\text{mm}$ e $D_{p2}=1,0\text{mm}$) na oxidação catalítica em reator contínuo;

(e) Ampliar a escala de aplicação do sistema nas condições ótimas utilizando CP;

(f) Utilizar como catalisador a ZF nas condições otimizadas com CP testando a redução de dosagem de H_2O_2 ;

A água bruta utilizada nos testes de filtração e desinfecção foi a AB, suas características estão apresentadas no item 4.1.

4.7.1 Aparato experimental

Foram utilizadas duas unidades de filtração em aço inox (diâmetro 19 cm; altura 70 cm), nas condições apresentadas nas Tabelas 4 e 5. Um esquema do sistema operacional utilizado está representado na Figura 2.

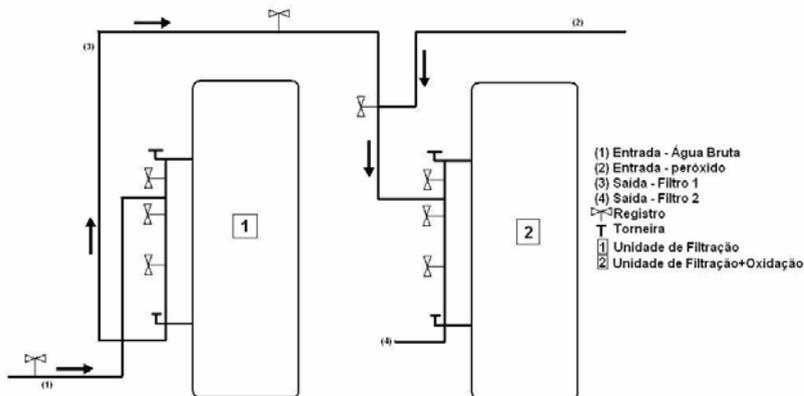


Figura 2: Esquema do aparato experimental utilizado. (Unidade 1: filtração adsorptiva; Unidade 2: reator de oxidação catalítica).

A água bruta, AB, alimentou a Unidade 1, que operou como unidade de filtração adsorptiva, para remoção de cor, turbidez e coliformes totais. O efluente da unidade 1 era alimentado na Unidade 2, juntamente com um fluxo de peróxido de hidrogênio na concentração estipulada pela condição experimental descrita na Tabela 5. A ilustração do sistema utilizado pode ser visualizada na Figura 3.



Figura 3: Sistema utilizado para testes da aplicação de CP e ZF em leito fixo.

4.7.2 *Desinfecção em coluna de leito fixo através de peroxidação catalítica utilizando CP como catalisador*

Com a finalidade de quantificar a condição ótima operacional para desinfecção de água bruta e obtenção de água potável utilizando CP, foram testados três diferentes tempos de residência (2, 10 e 20 minutos) com as diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio, conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5: Condições do planejamento experimental.

Experimento	Tempo de residência (min)	Dosagem de H₂O₂ (mg/L)
1	20	100
2	20	85
3	20	75
4	10	100
5	10	85
6	10	75
7	2	100
8	2	85
9	2	75

O meio filtrante utilizado na unidade 1 e 2 foi CP ($D_p = 1 \text{ mm}$). Para cada condição descrita na Tabela 5 foram realizadas em triplicata, com 24 horas de duração. As amostras para monitoramento da eficiência do sistema foram coletadas nas primeiras oito horas de filtração (1, 4 e 8 horas), sendo monitorados os parâmetros: pH, cor, turbidez, ferro total e coliformes totais da água bruta (1), saída da unidade 1 (3) e saída da unidade 2 (4). As concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas foram estipuladas em função de testes preliminares. O tempo de amostragem ficou entre as 8 primeiras horas de operação do sistema, pois o não atendimento de qualquer parâmetro neste intervalo de tempo indica provável não atendimento em intervalos maiores. Para determinação da condição ótima foi estipulada como resposta principal a remoção de coliformes totais e fecais (*E.coli*), pois a presença deste microorganismo determina o não atendimento aos padrões de potabilidade. Foram realizadas trocas do meio filtrante no final de cada condição para evitar qualquer interferência entre uma condição e outra. Foram realizadas retro-lavagens entre os experimentos para recuperação da capacidade adsortiva do leito. As retro-lavagens foram realizadas obtendo-se uma expansão do leito de filtração de 30% do seu volume total, sendo a injeção de água de lavagem realizada em fluxo ascendente durante 25 minutos para a Unidade 1 e 15 minutos para Unidade 2.

4.7.3 *Teste de redução da dosagem de peróxido de hidrogênio utilizando CP como catalisador*

Após a obtenção da melhor condição no planejamento experimental, foram realizados novos testes visando a redução do consumo de peróxido de hidrogênio e conseqüentemente, redução dos custos operacionais do processo. Foram testadas dosagens de peróxido de hidrogênio de 50mg/L e 60mg/L no tempo de residência de 2 minutos nas mesmas condições experimentais descritas para o planejamento experimental.

4.7.4 *Influência da granulometria do CP na oxidação catalítica*

Foram utilizadas duas diferentes granulometrias do CP: $D_{p1} = 0,75\text{mm}$ e $D_{p2} = 1,0 \text{ mm}$. Os testes tiveram duração total de 24 horas, por três dias consecutivos, com amostragens nos tempos de filtração de 1, 4, 8, 16 e 24 horas. Os parâmetros monitorados foram: pH, cor, turbidez, concentração de peróxido de hidrogênio residual e análise de coliformes totais e fecais. Estas análises foram realizadas na entrada da

unidade 1, saída da unidade 1 e na saída da unidade 2 conforme apresentado na Figura 2.

4.7.5 Monitoramento em 24 horas de operação

O sistema otimizado foi avaliado para verificação da continuidade e estabilidade operacional em operações contínuas de 24 horas. Foram realizadas amostragens com intervalos de 1 hora durante as 24 horas de operação. Os parâmetros monitorados foram pH, cor, turbidez, ferro total, coliformes totais e fecais e concentração de peróxido de hidrogênio residual.

4.7.6 Filtração granular adsortiva e peroxidação utilizando ZF como catalisador em coluna de leito fixo

Para os testes de desinfecção realizados com ZF em coluna de leito fixo, foi utilizado o mesmo sistema apresentado na Figura 3. O tempo de residência utilizado foi de 2 minutos em função dos resultados obtidos com CP. Foram testadas três diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio: 60, 50 e 40mg/L. Foram realizados 3 experimentos com duração de 24 horas cada. As amostragens foram realizadas nos tempos de operação de 1, 4, 8, 16 e 24 horas. No intervalo entre cada 24 horas de operação foram realizadas retro-lavagens para recuperação da capacidade adsortiva do leito. Os parâmetros monitorados foram: pH, cor, turbidez, concentração de peróxido de hidrogênio residual e coliformes totais e fecais. Os pontos de coleta foram: entrada da unidade 1, saída da unidade 1 e saída da unidade 2, conforme esquema apresentado na Figura 2.

4.7.7 Ampliação de escala da aplicação de filtração granular e peroxidação catalítica utilizando CP

A ampliação de escala foi testada em dois sistemas instalados em série conforme apresentado na Figura 2, porém com capacidade ampliada em aproximadamente 7 vezes em relação aos testes realizados anteriormente. O sistema foi composto por dois filtros em fibra de vidro com 130cm de altura e 45cm de diâmetro. A Figura 4 apresenta o sistema utilizado nos testes de ampliação de escala.



Figura 4: Sistema utilizado na ampliação de escala com CP.

As entradas e saídas de água e dosagem de peróxido de hidrogênio foram posicionadas da mesma forma que no sistema descrito anteriormente, representado no esquema da Figura 2. A massa de CP utilizada em cada filtro foi de 75kg e a água bruta utilizada neste experimento foi AB. A dosagem de peróxido de hidrogênio foi de 60mg/L e o tempo de residência utilizado foi de 2 minutos em função dos resultados obtidos nos testes em menor escala. Foram realizados 8 experimentos em 8 dias diferentes, tendo cada experimento duração total de 8 horas. As amostragens foram realizadas nos tempos de filtração de 1, 4, 6 e 8 horas. No intervalo entre um experimento e outro, foram realizadas retro-lavagens para recuperação da capacidade adsorviva/catalítica do leito. Os parâmetros monitorados foram: pH, cor, turbidez, concentração de peróxido de hidrogênio residual e coliformes totais e fecais. Os pontos de amostragem foram: entrada da unidade 1, saída da unidade 1 e saída da unidade 2.

4.8 Metodologia analítica

As análises utilizadas na caracterização da água bruta (sintética e natural), filtrada e oxidada foram realizadas através das metodologias

descritas pelo Standard Methods (AWWA, 1995). Entre estas estão as análises de: pH, cor, turbidez, ferro total, peróxido de hidrogênio, UV_{254nm} e coliformes totais e fecais (*E.coli*).

4.8.1 Medida de pH

As análises de pH foram realizadas pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro QUALXTRON modelo 8010.

4.8.2 Análise de cor

Para monitoramento da cor, sólidos dissolvidos, foram realizadas medidas de absorvância a 455nm utilizando o Colorímetro POLICONTROL modelo Aquacolor Cor – D. A leitura foi realizada em mgPt/L.

4.8.3 Análise de turbidez

As análises de turbidez, para quantificação de sólidos suspensos, foram realizadas utilizando o turbidímetro HACH modelo 2100P. O método nefelométrico foi utilizado, os valores medidos foram expressos em NTU.

4.8.4 Análise de Coliformes totais e *Escherichia coli*

As análises de coliformes totais e *E.coli* foram realizadas utilizando o kit microbiológico Coligel 100K e o kit Petrifilm fornecidos pela Hexis Científica. As amostras foram incubadas à temperatura de 36±1°C por 24 horas.

4.8.5 Análise de ferro total e absorvância UV254nm

As análises de ferro total das amostras e absorvância em 254nm foram realizadas utilizando espectrofotômetro HACH UV/VIS DR 5000.

4.8.6 Análise de peróxido de hidrogênio residual

Nos experimentos realizados em plantas piloto foi utilizado o kit Merck para análise de H₂O₂ (0,5-25mg/L e 1-100mg/L) baseado em análise colorimétrica. Nos ensaios realizados para determinação da

decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de ZF, utilizou-se o método iodométrico (KOLTHOFF, 1920).

4.8.7 Análise de Difração de Raios - X

As análises de difração de raios-X dos compósitos CP e ZF foram realizadas no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

4.8.8 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDAX, Philips XL-30 Scanning Electronic Microscope) dos sólidos CP, CAP e ZF foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Adsorção de *E.coli* em carvão (CP e CAP) e zeólita (ZF)

5.1.1 *Isotermas de adsorção*

A Figura 5 apresenta as isotermas de equilíbrio de adsorção da *E.coli* sobre ZF para os modelos de Langmuir e Freundlich em pH 7,0. Os ensaios foram realizados neste pH para obtenção de resultados similares as condições de equilíbrio em água potável. Uma solução preparada apenas com *E.coli* (branco) foi exposta às mesmas condições experimentais para aferição do crescimento bacteriano ao longo dos experimentos.

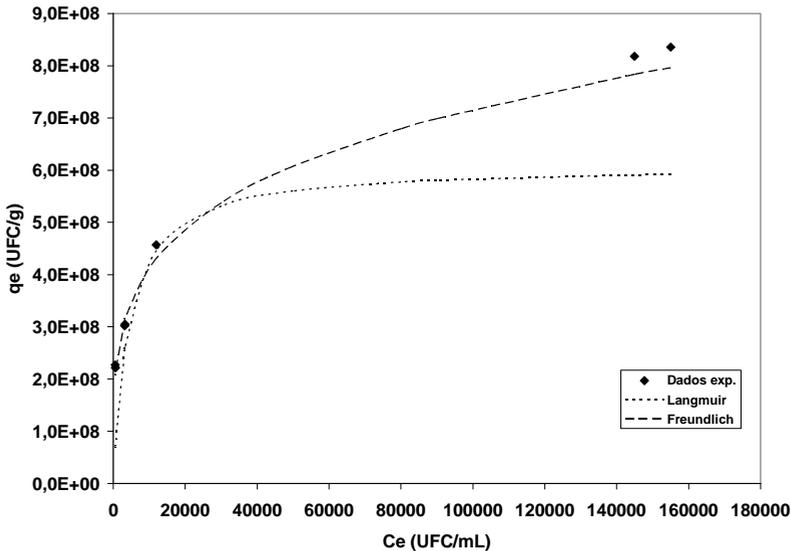


Figura 5: Isotermas de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich da *E.coli* sobre ZF. Condições experimentais: ABS, tempo de contato: 24 horas, pH 7,0 e temperatura $25\pm 1,0^{\circ}\text{C}$.

No estudo do equilíbrio de adsorção da *E.coli* sobre ZF, os dados obtidos confirmam a condição favorável de adsorção das células sobre ZF. O número final de células viáveis na solução “branco” foi semelhante ao inicial, indicando que não houve crescimento significativo de células durante os experimentos realizados que possam interferir nos resultados obtidos.

Para ZF foram verificados os ajustes dos dados experimentais aos modelos de Freundlich e Langmuir para adsorção. O ajuste ao modelo de Freundlich apresentou melhores valores de correlação, em torno de $R^2=0,9917$, indicando favorável ajuste aos dados experimentais. A capacidade adsorptiva do sólido CP em relação a *E.coli* foi analisada por Vargas (2008); os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Freundlich. Os parâmetros estimados para os dois sólidos analisados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros obtidos pela análise da Isoterma de adsorção de Freundlich em para os sólidos ZF e CP.

Sólido	pH	K_F	n	Referência
ZF	7,0	4,57E7	2,39	Vargas (2008)
CP	7,5	1,19E6	12,78	

O ajuste do modelo de Freundlich indica que a adsorção da *E.coli* sobre a ZF ocorre através da adsorção na superfície externa do sólido. Conforme apresentado na Tabela 6 o parâmetro “ n ”, calculado a partir dos dados experimentais, apresentou valores entre 1 e 10, o que indica adsorção favorável da *E. coli* sobre a ZF. Para o sólido CP, os resultados indicaram que não há adsorção favorável no pH estudado (Vargas, 2008).

5.1.2 Cinética de adsorção de *E.coli* sobre ZF e CP

Os dados cinéticos de adsorção, realizados em reatores descontínuos, foram tratados para interpretação da dinâmica do processo de adsorção em termos da ordem da constante da taxa de reação para o sólido ZF.

Como o sólido CP não apresentou capacidade adsorptiva em relação a *E.coli*, a cinética de adsorção não foi avaliada.

Para o sólido ZF, os dados foram tratados com os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. A Tabela 7 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos estudados.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos obtidos através dos modelos de adsorção de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.

Conc. ZF [g/L]	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem			Difusão intrapartícula	
	ka_1	qe_1	R^2	ka_2	qe_2	R^2	k_{in}	R^2
2,5	0,11	1,1E8	0,91	4,0E-9	1,6E8	0,99	3,0E7	0,86
5,0	0,20	1,7E8	0,97	8,0E-9	2,5E8	0,99	4,0E7	0,74
7,5	0,32	1,6E8	0,84	9,0E-9	3,3E8	0,99	1,0E8	0,87

O modelo que melhor ajustou aos dados experimentais foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, alcançando coeficientes de correlação para as diferentes concentrações de ZF maiores que 0,99. O ajuste dos dados ao modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem, indica a complexidade do processo de adsorção de *E.coli* sobre o sólido ZF. O ajuste dos dados ao modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem não tem significado físico, porém indica a necessidade de consideração de mais parâmetros envolvidos no processo do que os considerados nos modelos de adsorção de pseudo-primeira ordem e difusão intrapartícula. Os parâmetros estimados foram confirmados através dos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio de *E.coli* sobre ZF.

A influência do tempo de contato na adsorção da *E.coli* sobre a superfície da ZF está apresentada na Figura 6.

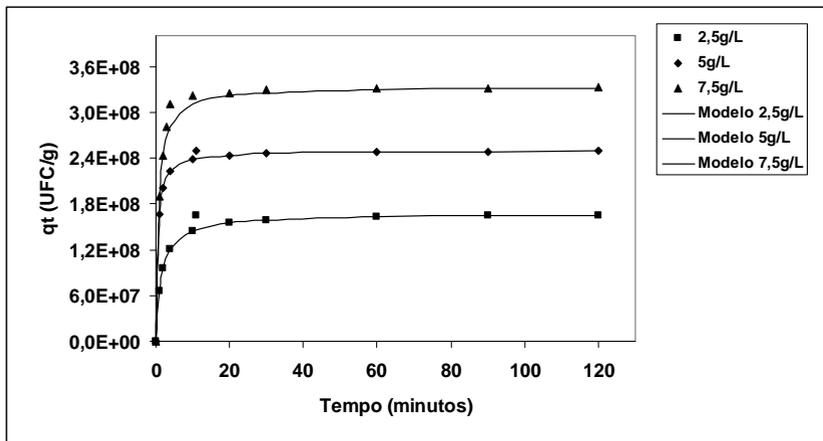


Figura 6: Perfil de concentração de *E.coli* na fase sólida para diferentes concentrações de ZF: 2,5g/L, 5,0g/L e 7,5g/L. Condições experimentais: ABS; pH 7,0; temperatura $25 \pm 1,0^\circ\text{C}$; tempo de experimento: 120 minutos (as linhas indicam o modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem; os pontos os dados experimentais).

Pela análise da Figura 6, pode-se observar que o processo de adsorção alcança o equilíbrio rapidamente, em aproximadamente 30 minutos. Isto acontece devido ao fato da ZF ser composta por uma estrutura microporosa com uma área relativamente baixa (aproximadamente $40\text{m}^2/\text{g}$) em relação as zeólitas comumente utilizadas. O perfil de concentração sugere que a adsorção de *E.coli* sobre ZF ocorre na superfície externa do sólido, pois é uma cinética relativamente rápida.

5.1.3 Adsorção de *E.coli* sobre CP, CAP e ZF em coluna de leito fixo

Com a aplicação de CP, CAP e ZF como meios adsorventes em coluna de leito fixo no tempo de residência de 2 minutos, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 7, que apresenta o gráfico de remoção de *E.coli* em função do tempo.

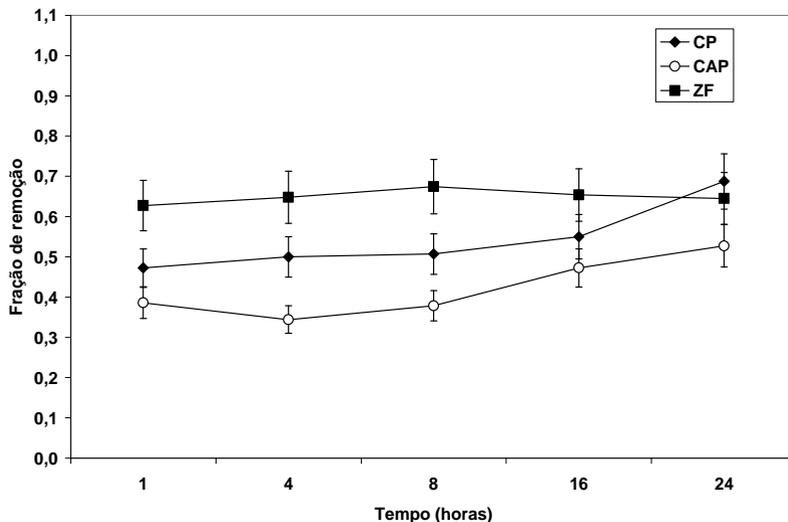


Figura 7: Remoção de coliformes totais por filtração granular adsortiva em coluna de leito fixo para os diferentes sólidos: CP, CAP e ZF. Condições experimentais: tipo de água: AB; tempo de operação: 24 horas; tempo de residência: 2 minutos; experimentos em triplicata.

Através da análise do gráfico de remoção de coliformes totais pela filtração granular adsortiva em leito fixo, pode-se observar que o processo apresentou estabilidade em 24 horas de operação. A capacidade adsortiva do leito foi recuperada com a aplicação de retro-lavagens a cada 24 horas. A remoção de coliformes totais alcançada foi aproximadamente de 0,5 vezes a concentração de coliformes totais da água bruta para os diferentes adsorventes utilizados. A ordem de eficiência para os adsorventes testados foi ZF > CP > CAP. A afinidade de adsorção da *E.coli* sobre a ZF obtida nos reatores descontínuos foi confirmada em coluna de leito fixo. A capacidade adsortiva da ZF é maior do que para o CP, uma vez que esta possui maior área superficial disponível para adsorção (Tabela 3) e menor diâmetro de partícula o que ocasiona uma menor porosidade no leito de filtração aumentando as frações de coliformes totais retidas no processo. O CP apresentou maior capacidade adsortiva em relação ao CAP em função da presença da camada de óxidos/hidróxidos de ferro ao redor das partículas do compósito que resultam em uma maior capacidade adsortiva, como também relatado por Vargas (2008).

5.2 Desinfecção de água bruta com peróxido de hidrogênio utilizando ZF em reatores descontínuos

5.2.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de ZF e CP

Para avaliar a capacidade catalítica dos sólidos ZF e CP na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio foram realizados testes em reatores descontínuos. A cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do sólido CP foi realizado anteriormente por Dantas (2005).

A decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada CP foi estudada por Dantas (2005) em diferentes pHs na faixa de 3 a 6. O modelo cinético de velocidades de Langmuir-Hinshelwood (Equação 19) foi utilizado para aproximar os dados obtidos na decomposição catalítica do H_2O_2 nos diferentes pH's estudados.

$$r = \frac{k_{LH} K_{LH} [H_2O_2]}{1 + K_{LH} [H_2O_2]} \quad (19)$$

A Tabela 8 apresenta as constantes cinéticas obtidas através do modelo de L-H por Dantas (2005) ajustado aos dados experimentais.

Tabela 8: Parâmetros cinéticos do modelo de L-H para decomposição de H_2O_2 em presença de CP (Dantas, 2005).

pH	k_{LH} (g/L.min)	K_{LH} (L/g)
3	0,276	0,112
4	0,239	0,214
5	0,263	0,151
6	0,376	0,147

Os resultados apresentados na Tabela 8 (Dantas, 2005) indicam que as constantes cinéticas de decomposição do H_2O_2 , em presença de CP, são praticamente independentes do pH.

A Figura 8 apresenta o gráfico da decomposição do peróxido para diferentes concentrações do sólido ZF (20g/L e 40g/L).

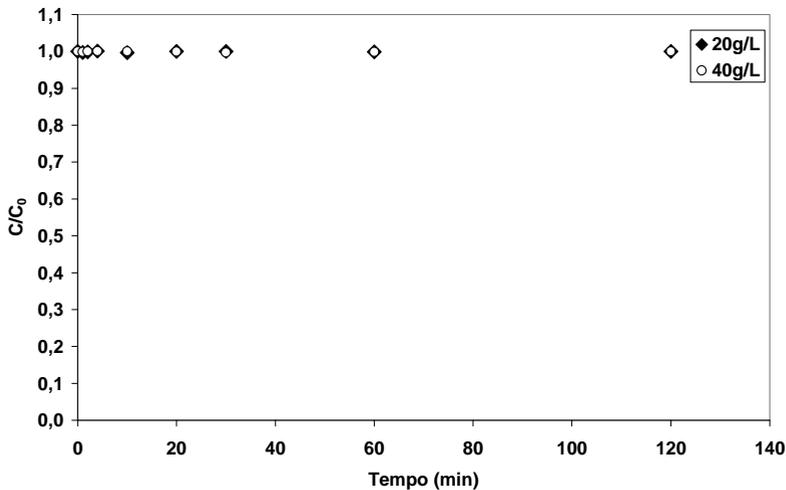
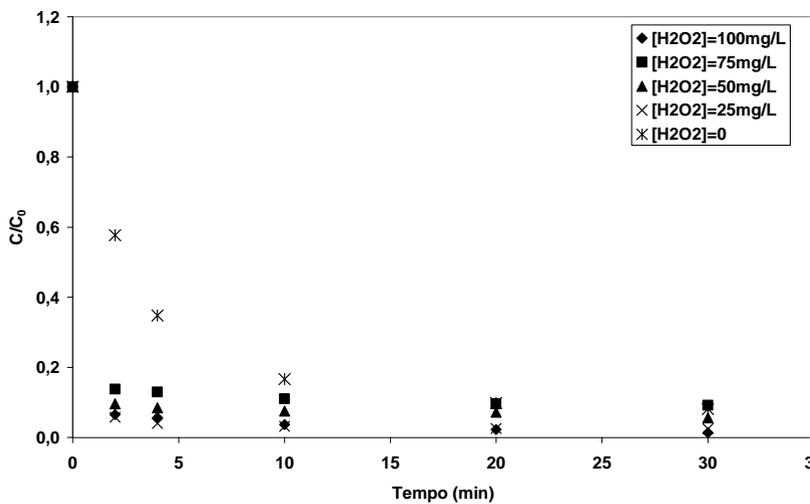


Figura 8: Decomposição de peróxido de hidrogênio com o tempo na presença de ZF. Condições experimentais: tempo de reação: 120 minutos; concentração inicial de H_2O_2 : 100mg/L; concentrações de ZF de 20g/L e 40g/L.

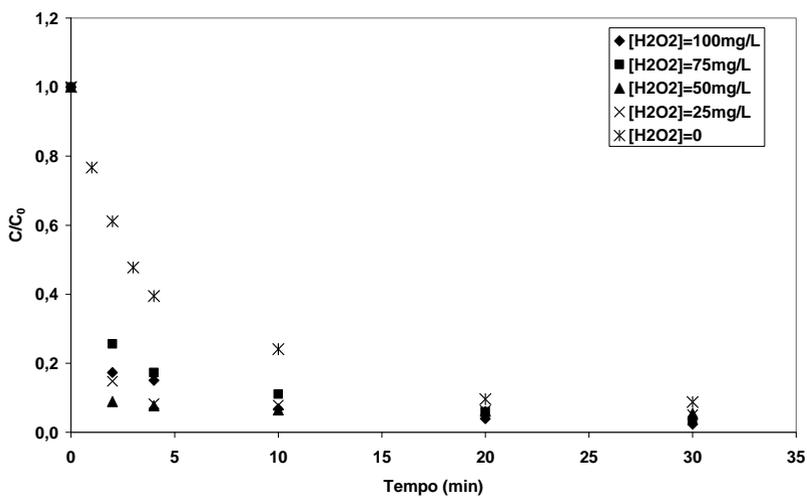
Os resultados apresentados na Figura 8 indicaram a baixa capacidade catalítica da ZF, uma vez que a decomposição do peróxido de hidrogênio no tempo de reação analisado praticamente não foi mensurável. Para a concentração de peróxido de hidrogênio de 250mg/L o resultado obtido foi semelhante. Com base neste resultado pode-se concluir que a ZF não atua como catalisador na decomposição do peróxido de hidrogênio a radicais oxidantes.

5.2.2 *Cinética de desinfecção de E.coli utilizando peróxido de hidrogênio e ZF em reatores descontínuos*

Com a finalidade de avaliar as condições reacionais, fez-se o estudo da reação de desinfecção de *E.coli* utilizando peróxido de hidrogênio e ZF em reatores descontínuos. A amostra de água utilizada foi ABS. A velocidade de agitação do sistema foi de 150rpm para eliminar a resistência a transferência de massa ao redor do sólido. A Figura 9 apresenta os resultados da cinética de inativação de *E.coli* sob diferentes condições experimentais testadas.



(a)



(b)

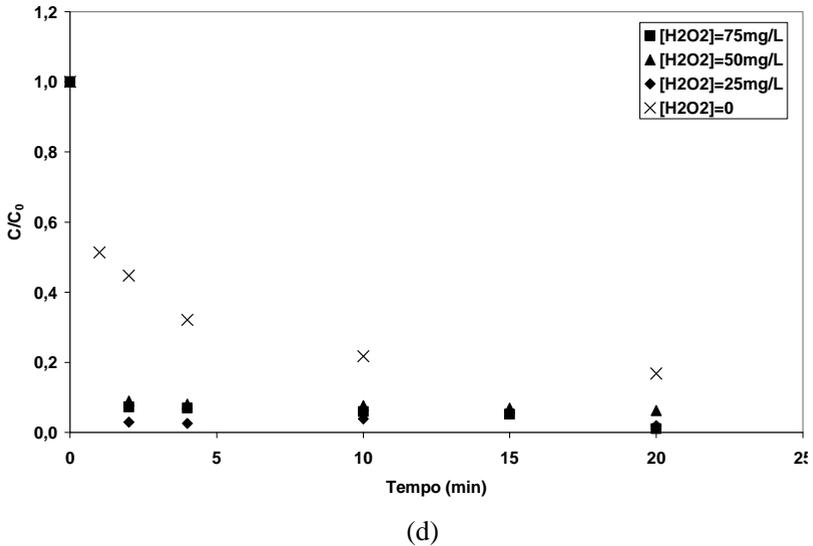
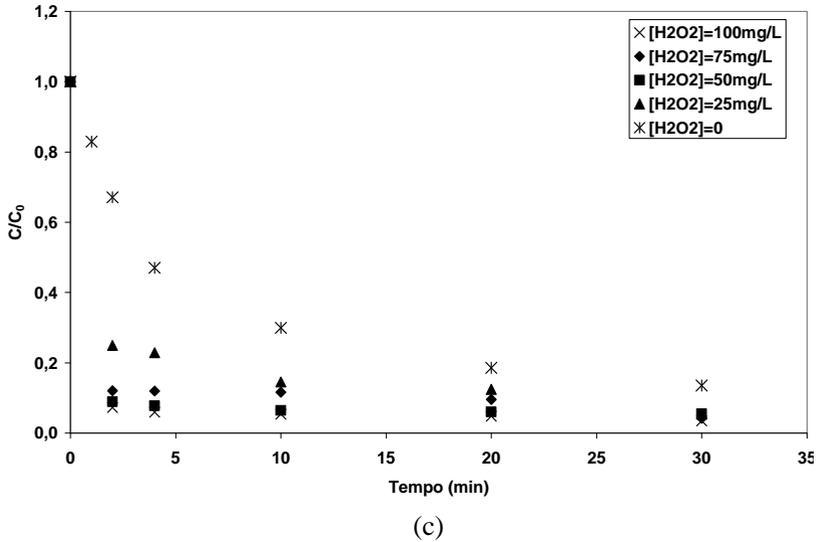


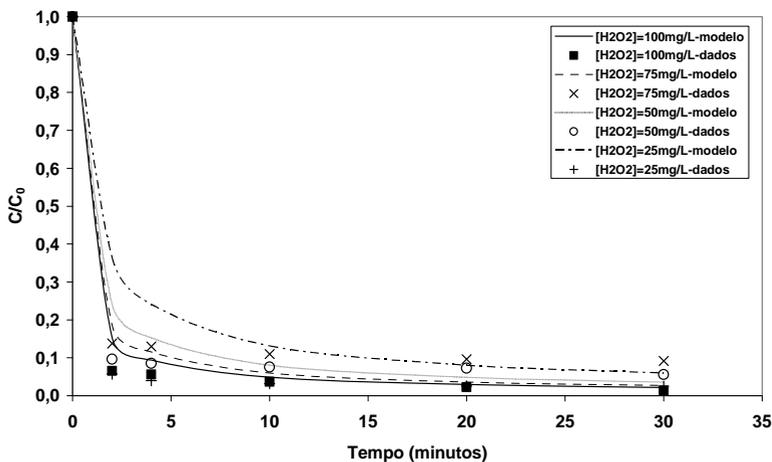
Figura 9: Comparação entre a cinética de adsorção de *E.coli* (ABS) em ZF e adsorção + peroxidação nas concentrações de 25, 50, 75 e 100mg/L e concentração de ZF de: (a) 10,0g/L; (b) 7,5g/L; (c) 5,0g/L; (d) 2,5g/L.

A análise da Figura 9 permite concluir que a remoção de *E.coli* através da aplicação de ZF e peróxido de hidrogênio é maior do que somente utilizando a ZF em todas as concentrações. Porém, como apresentado anteriormente, o peróxido de hidrogênio não apresenta decomposição significativa na presença de ZF. Sendo assim, pode-se afirmar que a oxidação da *E.coli* não é feita de forma catalítica e sim pela soma dos efeitos adsortivos e da oxidação com peróxido de hidrogênio não decomposto em fase líquida.

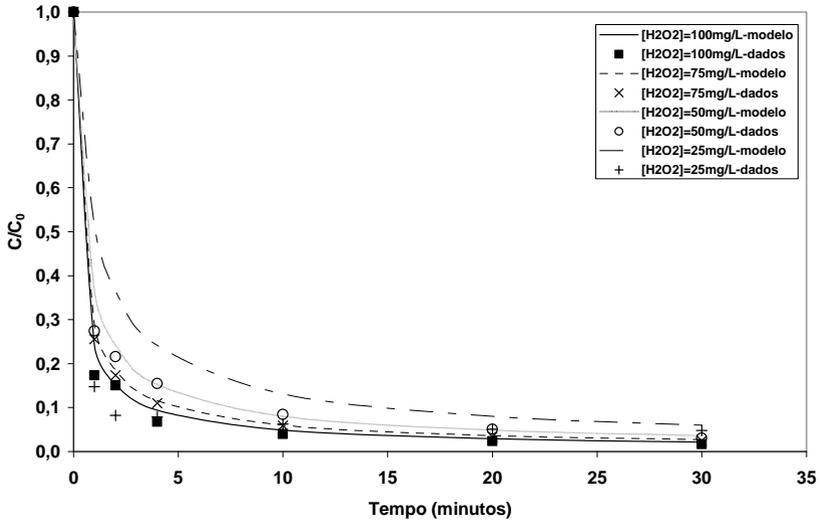
Com o objetivo de comparar a eficiência de desinfecção de *E.coli* por ZF + H₂O₂ com a oxidação homogênea somente com peróxido de hidrogênio, os resultados experimentais anteriormente apresentados foram comparados ao modelo cinético de oxidação não catalítica de *E.coli* em presença de H₂O₂ previamente descrito na Equação 4.

$$N = N_0 \cdot (k_2 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t + 1)^{-\frac{k_1}{k_2}} \quad (4)$$

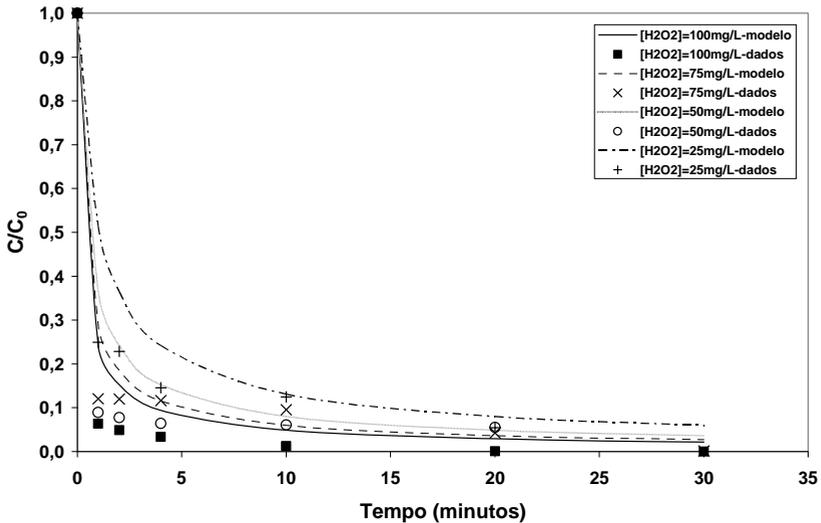
Os valores das constantes k_1 e k_2 utilizados foram $0,043\text{min}^{-1}$ e $0,058\text{min}^{-1}$, respectivamente, obtidos por Vargas (2008). A comparação da oxidação com ZF + H₂O₂ e do modelo de oxidação não catalítica com H₂O₂ pode ser visualizada na Figura 10.



(a)



(b)



(c)

Figura 10: Comparação entre a cinética de oxidação de *E.coli* (ABS) utilizando $H_2O_2 + ZF$ e modelo de peroxidação de *E.coli*. As linhas indicam o modelo de oxidação somente com H_2O_2 . Onde as

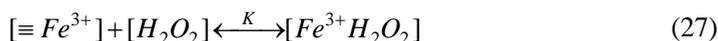
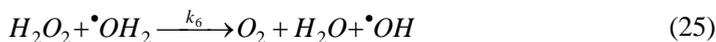
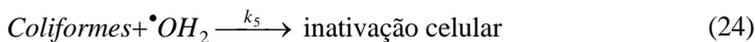
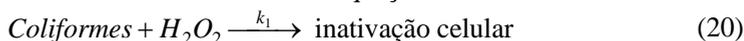
concentrações de ZF são: (a) 10g/L; (b) 7,5g/L e (c) 5g/L e concentração de peróxido de hidrogênio de 25, 50, 75 e 100 mg/L.

O modelo cinético para oxidação não catalítica de *E.coli* com peróxido de hidrogênio (Equação 4) se ajustou aos dados experimentais através da utilização das constantes obtidas por Vargas (2008).

A partir dos resultados apresentados na Figura 10 pode-se observar que a aplicação de peróxido de hidrogênio combinada com adsorção sobre ZF apresenta perfis de remoção de *E.coli* semelhantes ao modelo de aplicação de somente peróxido de hidrogênio como oxidante. Este resultado foi verificado em todos as concentrações de ZF e peróxido de hidrogênio, indicando que a inativação das bactérias se dá exclusivamente pelos mecanismos de adsorção na superfície externa e pela reação em fase homogênea.

Vargas (2008) demonstrou que quando utilizado o CP como catalisador na inativação de *E.coli*, este apresenta atividade catalítica. O modelo desenvolvido leva em consideração a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio, bem como suas reações com os radicais hidroxil e hidroperoxil gerados na decomposição catalítica. No modelo foi desprezada a adsorção dos microorganismos na superfície do catalisador em função de resultados de adsorção obtidos com o mesmo.

O mecanismo proposto por Vargas (2008) para inativação microbiana é descrito conforme as equações 20 a 27.



No mecanismo proposto por Vargas (2008) a inativação de coliformes se dá principalmente pela ação do peróxido de hidrogênio em sua forma molecular, pela ação dos radicais peridroxil e dos radicais

hidroxila. Os valores das constantes k_2 , k_3 , k_4 , k_6 e K foram obtidos da literatura e as constantes k_1 , k_5 e k_7 foram ajustadas por Vargas (2008) aos dados experimentais da cinética de inativação de *E.coli* utilizando CP como catalisador. A Tabela 9 apresenta as constantes cinéticas para o mecanismo de inativação de *E.coli* através de peroxidação catalítica utilizando CP como catalisador.

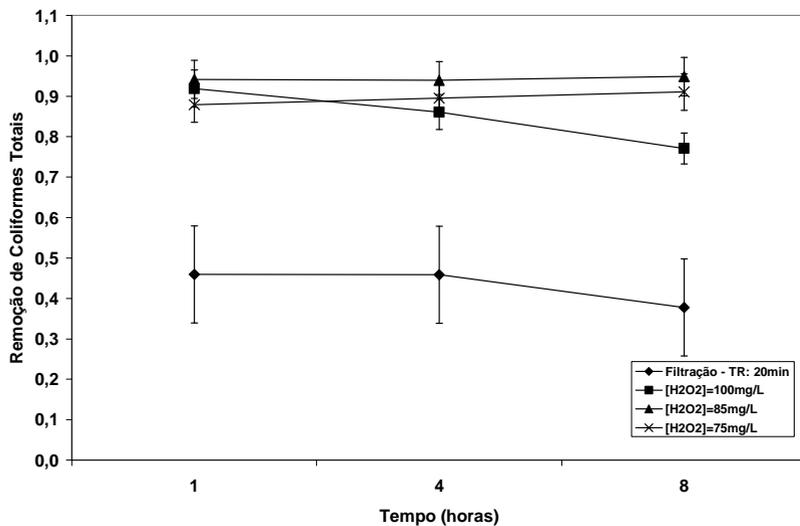
Tabela 9: Constantes de velocidades das reações.

Constantes de velocidade	Valor ($M^{-1}.s^{-1}$)	Referência
k_1	1,5	Vargas, 2008.
k_2	2,7E-6	NIST, 2005.
k_3	3,3E7	Gallard e De Laat, 2000.
k_4	5,2E9	Gallard e De Laat, 2000.
k_5	1,0E-3	Vargas, 2008.
k_6	3,0	Al-Ananzeh, 2004.
k_7	1,5E-3	Vargas, 2008.
k_8	6,13E-7 x Concentração do catalisador CP	Dantas, 2005.

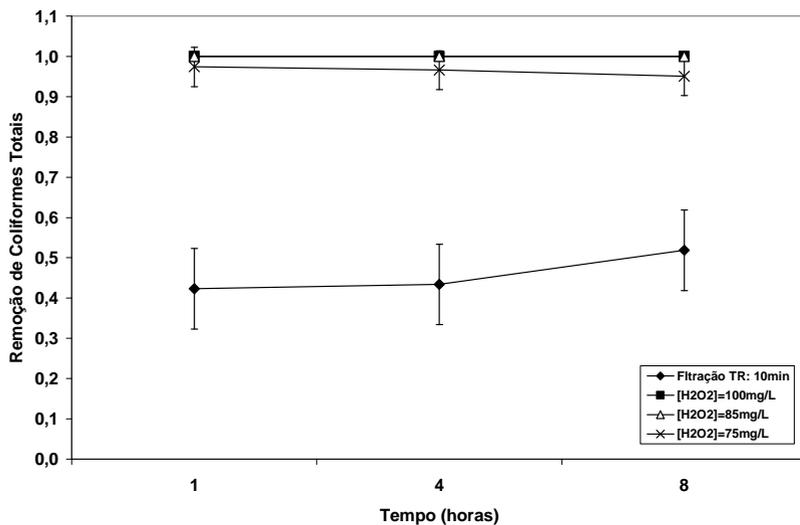
5.3 Desinfecção de água bruta em coluna de leito fixo utilizando CP e ZF

5.3.1 Desinfecção em coluna de leito fixo através de peroxidação catalítica utilizando CP como catalisador

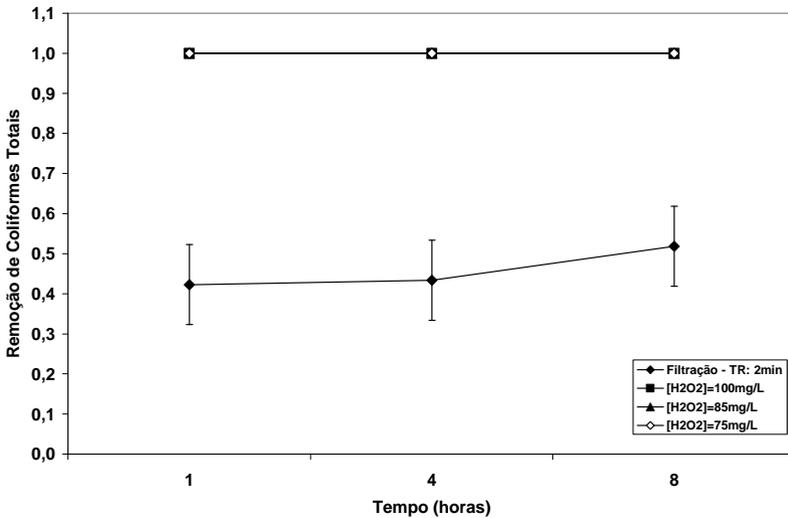
A condição ótima de operação foi obtida considerando como resposta principal a remoção de coliformes totais nas diferentes condições operacionais. A Figura 11 apresenta a fração de remoção para cada dosagem de peróxido de hidrogênio e tempos de residência aplicados.



(a)



(b)



(c)

Figura 11: Remoção de coliformes totais por filtração granular e oxidação catalítica utilizando CP e diferentes tempos de residência: (a) 20, (b) 10 e (c) 2 minutos. (Média de três dias, dosagens de H_2O_2 de 100, 85 e 75mg/L; os dados de filtração representam o resultado da remoção de coliformes totais, sem adição de peróxido de hidrogênio, utilizando tempos de residência de 20, 10 e 2 minutos). Água utilizada: AB.

A Figura 11 mostra que a remoção média de coliformes totais por filtração adsorptiva é aproximadamente independente do tempo de residência nas unidades de tratamento, resultando em uma fração de remoção de 0,5 vezes a concentração inicial de coliformes, sendo este resultado relacionado à retenção física dos microorganismos entéricos por entre os espaços interparticulares além da adsorção no meio filtrante. Observou-se que para a mesma dosagem de peróxido de hidrogênio a remoção de coliformes totais aumenta à medida que aumenta a vazão do sistema, ou seja, diminui o tempo de residência de 20 para 2 minutos, pois no presente trabalho para aplicação de diferentes tempos de residência, aplicaram-se diferentes vazões de alimentação de água bruta.

Esses resultados indicam que o processo oxidativo heterogêneo é eficiente na destruição de coliformes e altas vazões de alimentação devem ser utilizadas. Assim, o fator mais importante na desinfecção por

filtração granular adsortiva e oxidação catalítica com CP é a vazão aplicada no sistema. Quanto maior for a vazão, maior foi a eficiência da reação de desinfecção. Esta relação pode ser explicada pelo fato de que, quanto maior a vazão, maior a velocidade do fluido ao redor do sólido, o que acarreta em uma maior taxa de transferência de massa da fase fluida para o sólido, onde ocorrem as reações de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para formar radicais hidroxil. Os radicais hidroxil podem então atuar como oxidantes fortes na destruição de coliformes.

Em todos os testes, foi quantificada a concentração de peróxido de hidrogênio residual, à saída da unidade 2, que variou na faixa de 5 a 50 mg/L, e observou-se que quanto menor a vazão (maiores tempos de residência), menor a concentração de peróxido de hidrogênio residual, pois quando aplicadas vazões menores, o peróxido de hidrogênio pode ser consumido no interior do leito ocasionando esta redução na concentração residual do oxidante. Os demais parâmetros de potabilidade (pH, ferro total, cor e turbidez), em todos os casos, atenderam os valores limites estipulados pela legislação. O CP não apresentou perda de suas características no decorrer dos experimentos, podendo ser aplicado continuamente, recuperando a deposição de sólidos no leito através de retro-lavagens.

A análise dos dados indica que os melhores resultados obtidos pelo planejamento experimental foram os experimentos com tempo de residência de 2 minutos e dosagem de H_2O_2 de 75mg/L.

5.3.2 Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na remoção de coliformes utilizando CP como catalisador

Após a obtenção da melhor condição no planejamento experimental (H_2O_2 : 75mg/L e TR: 2 min), foram realizados novos testes para uma diminuição da dosagem de peróxido de hidrogênio com o objetivo de redução de custos operacionais do processo. Sendo assim, no mesmo tempo de residência (2 minutos) foram testadas dosagens de peróxido de hidrogênio de 50 e 60 mg/L. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12.

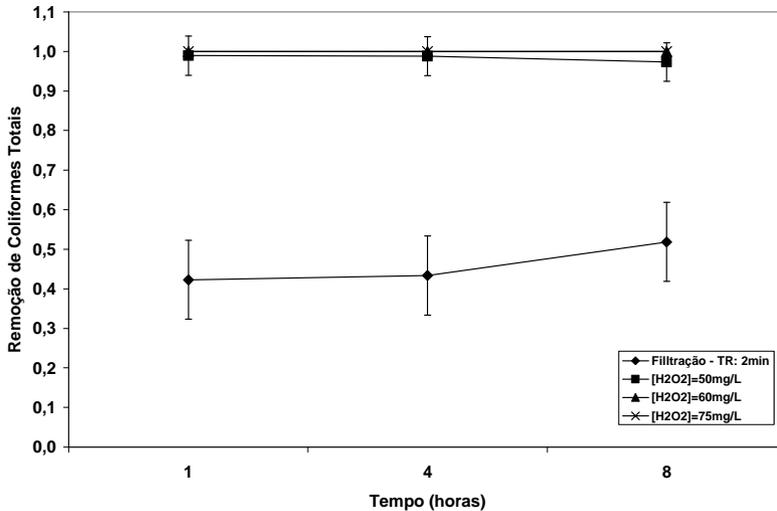


Figura 12: Remoção de coliformes totais através de filtração granular adsorvente e peroxidação catalítica utilizando o sólido CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos – 8 horas de operação; média de três dias consecutivos, com dosagens de H_2O_2 de 75, 60 e 50mg/L. Filtração – TR: 2min representa a aplicação de filtração granular com CP, sem adição de peróxido de hidrogênio, no tempo de residência de 2 minutos. Tipo de água utilizada: AB.

Os resultados apresentados na Figura 12 mostram que a redução da dosagem de peróxido de hidrogênio para 50mg/L no tempo de residência de 2 minutos não ocasiona a total remoção de coliformes, enquanto que na concentração de 60mg/L obtém-se total remoção dos coliformes totais presentes na água. Portanto, como resultado deste processo conclui-se que a condição operacional mais eficiente em remoção e aliada a economia operacional do processo foi no tempo de residência de 2 minutos e dosagem de peróxido de hidrogênio de 60mg/L.

5.3.3 *Influência da granulometria do CP na peroxidação catalítica*

A Figura 13 apresenta os resultados obtidos para remoção de coliformes totais através de filtração granular e peroxidação catalítica utilizando CP com diferentes diâmetros de partícula.

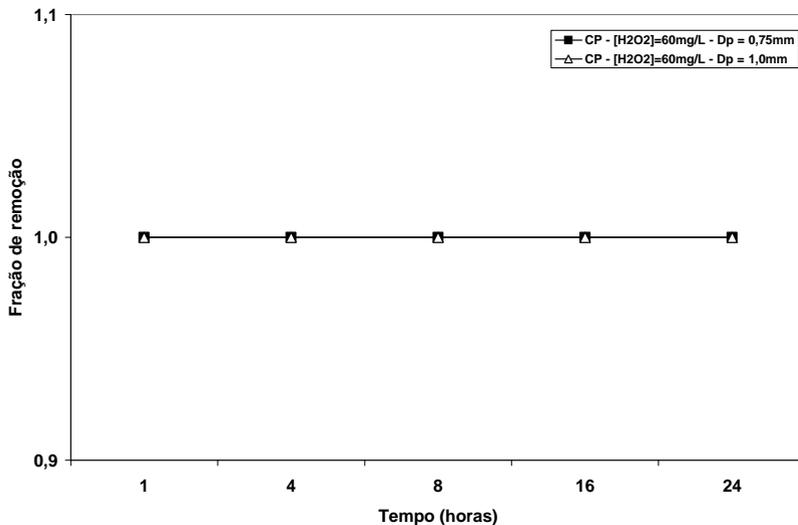


Figura 13: Remoção de coliformes totais através de filtração granular adsortiva e peroxidação catalítica utilizando CP com diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos – 24 horas de operação, média de três dias, com dosagens de H_2O_2 de 60mg/L, dois diferentes diâmetros de partícula do CP ($D_p = 0,75\text{mm}$ e $1,0\text{mm}$). Tipo de água utilizada: AB.

Pela análise da Figura 13, pode-se concluir que ambos diâmetros de partícula do sólido CP testados apresentaram estabilidade nos três dias de operação obtendo nenhum dado com presença de microorganismos durante 24 horas de operação. Sendo assim, para as condições avaliadas, o diâmetro de partícula do catalisador não apresentou variação na eficiência significativa no processo de desinfecção.

5.3.4 Monitoramento em 24 horas de operação

O sistema na condição otimizada foi avaliado por um período de 24 horas para verificação da continuidade dos resultados neste tempo de experimento. As amostras foram coletadas nos pontos 1, 3 e 4 indicados na Figura 2, com frequência de 2 horas até as primeiras oito horas e de 1 hora a partir da nona hora de filtração/ oxidação. Foram monitorados os parâmetros: pH, cor, turbidez, coliformes totais e fecais e peróxido de

hidrogênio residual. Os resultados obtidos para remoção de coliformes totais estão apresentados na Figura 14.

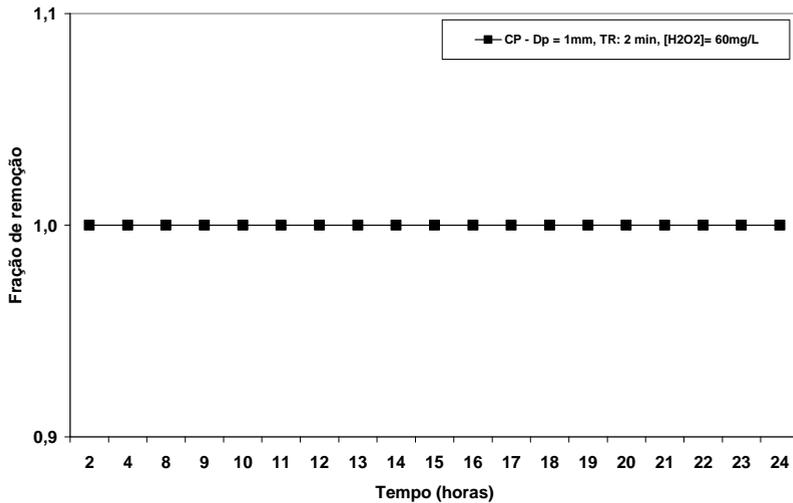
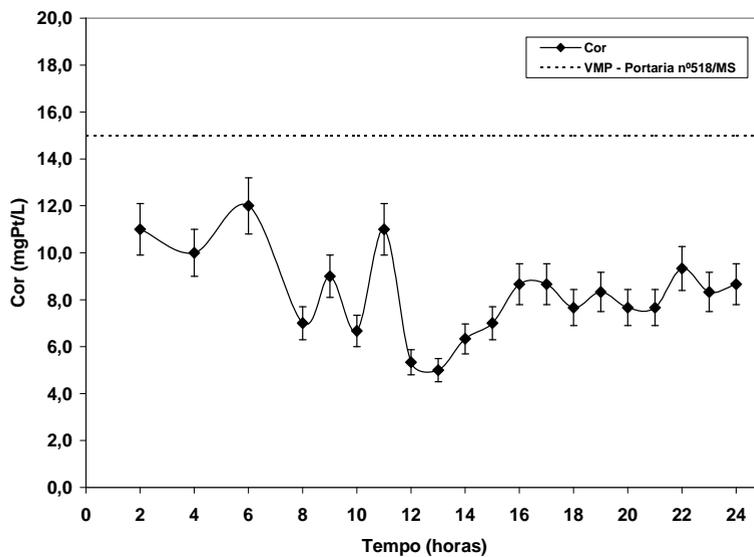


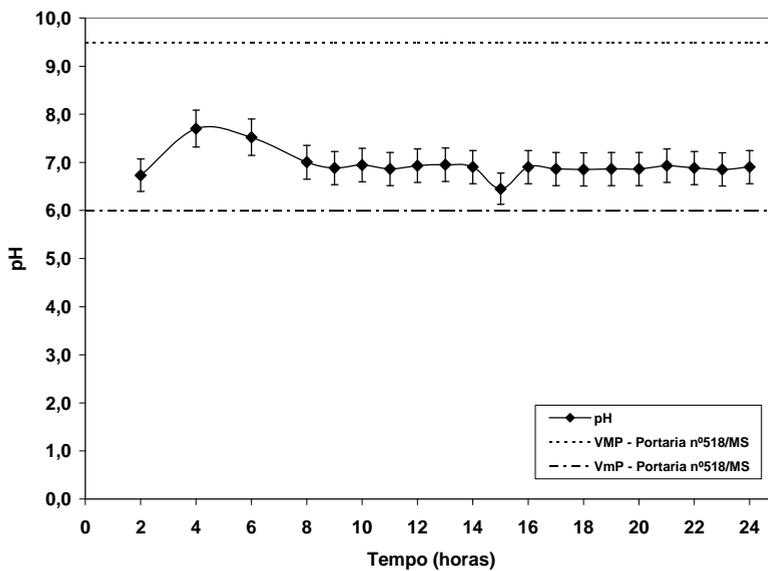
Figura 14: Remoção de coliformes totais utilizando filtração granular adsorptiva e peroxidação catalítica utilizando CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 24 horas de operação; Dp = 1,0mm e dosagem de peróxido de hidrogênio de 60mg/L, média de 3 dias consecutivos. Tipo de água utilizada: AB.

Pela análise da Figura 14, pode-se observar que a condição otimizada apresentou total remoção de coliformes totais em todos os tempos de amostragem durante as 24 horas de operação, demonstrando a estabilidade operacional do processo proposto para a destruição de coliformes na água potável.

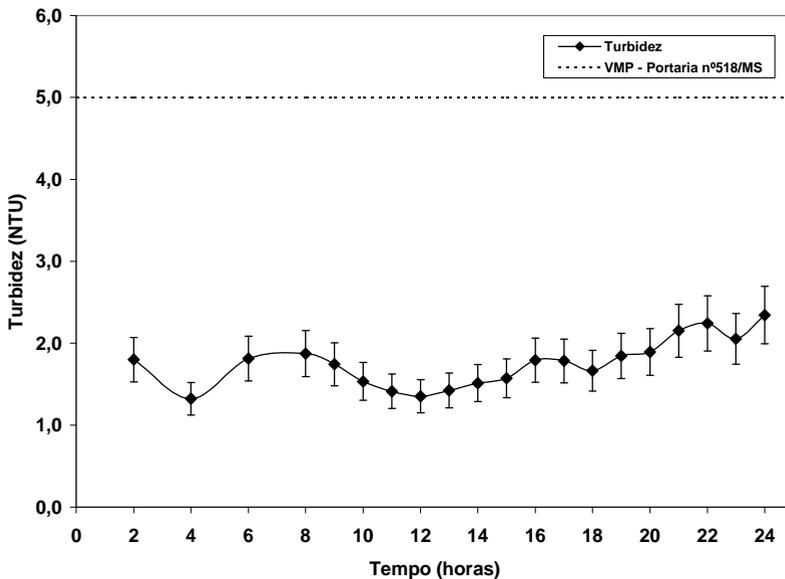
Os resultados obtidos para os demais parâmetros de potabilidade estão apresentados na Figura 15.



(a)



(b)



(c)

Figura 15: Resultados obtidos para os parâmetros: cor (a), pH (b) e turbidez (c) pela aplicação de filtração granular adsorptiva e peroxidação catalítica utilizando CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 24 horas de operação; $D_p=1,0\text{mm}$ e dosagem de H_2O_2 de 60mg/L , experimentos em triplicata. Tipo de água utilizada: AB.

Os dados apresentados na Figura 15 indicam que todos os parâmetros analisados atenderam aos valores máximos e mínimos (no caso do pH) estipulados na Portaria nº 518 do Ministério da Saúde ao longo das 24 horas e 3 dias consecutivos na aplicação de filtração granular adsorptiva e peroxidação catalítica utilizando CP, resultado da retenção de sólidos suspensos no interior do leito de filtração (unidade 1) e da peroxidação catalítica dos compostos dissolvidos realizada na unidade de tratamento 2.

5.3.5 *Ampliação de escala do processo de filtração granular adsorptiva e peroxidação catalítica utilizando CP*

Após a otimização do processo de oxidação com peróxido de hidrogênio em escala piloto foi testado a ampliação de escala nas

mesmas condições operacionais executadas. Os testes foram realizados com dosagens de 60mg/L de peróxido de hidrogênio e tempo de residência de 2 minutos. Os resultados obtidos para os 8 dias de operação consecutivos estão apresentados na Figura 16.

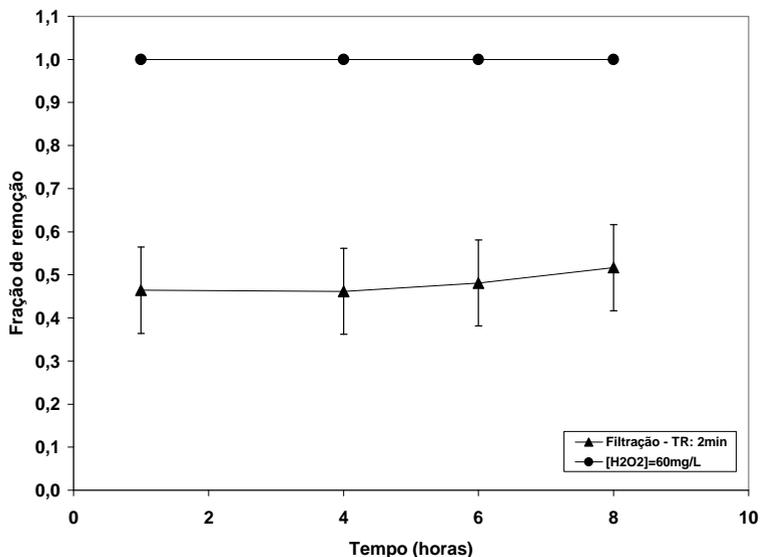
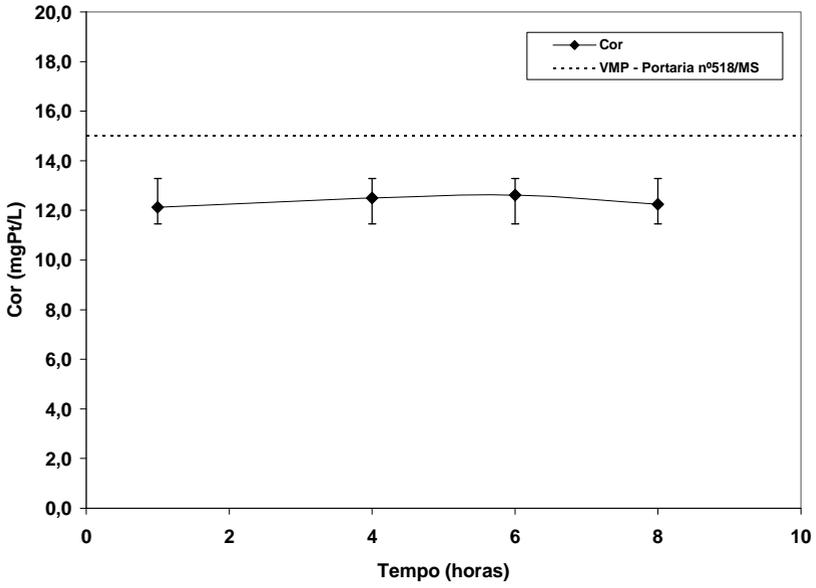


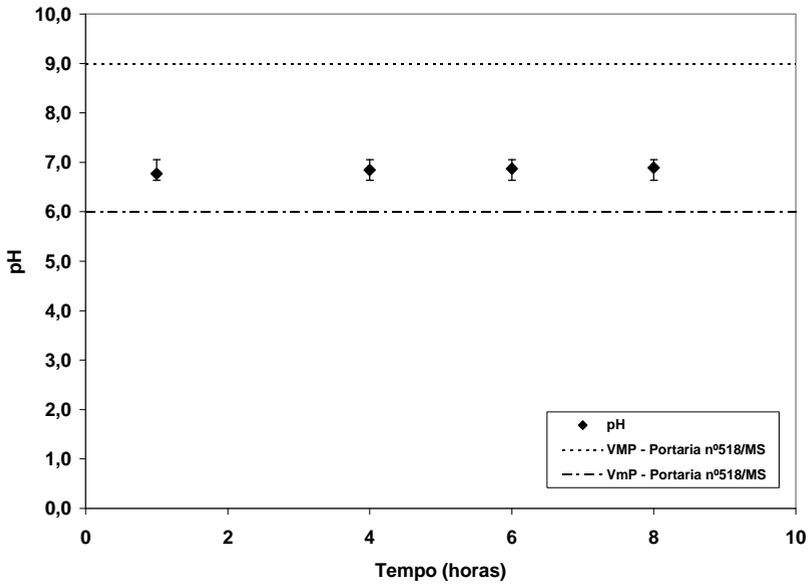
Figura 16: Remoção de coliformes totais na ampliação de escala da aplicação de filtração granular e peroxidação catalítica utilizando CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 8 horas de operação; $D_p = 1,0\text{mm}$ e dosagem de peróxido de hidrogênio de 60mg/L. Média de 8 dias consecutivos de operação. Tipo de água utilizada: AB.

Os resultados apresentados na Figura 16 indicam que os resultados obtidos anteriormente em escala piloto, pela aplicação de CP como meio filtrante e catalisador na oxidação de coliformes totais e fecais (Figura 14), foram reproduzidos em maior escala (ampliação em aproximadamente 7 vezes). Durante os 8 dias consecutivos de operação, o meio filtrante não teve sua eficiência reduzida, o que indica a efetividade das retro-lavagens na recuperação da capacidade adsorptiva do leito.

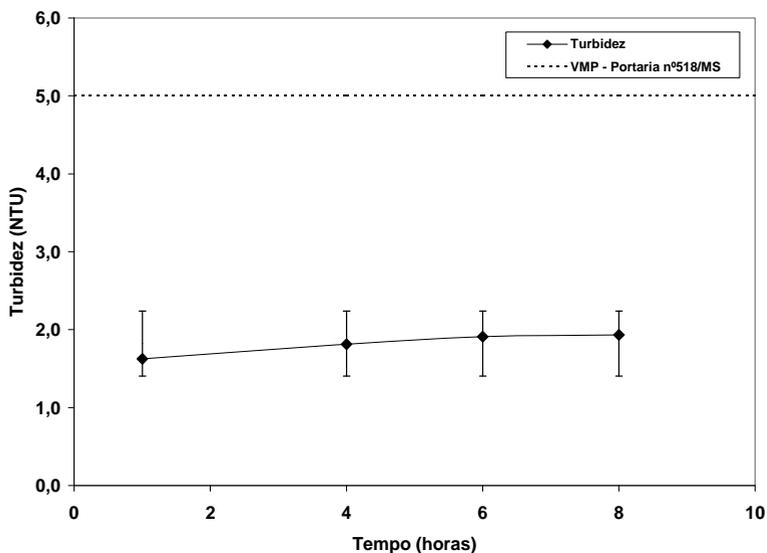
A Figura 17 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros cor, pH e turbidez em escala semi-industrial (ampliada).



(a)



(b)



(c)

Figura 17: Resultados: cor (a), pH (b) e turbidez (c) obtidos pela ampliação de escala da aplicação de filtração granular adsorvente e peroxidação catalítica utilizando CP. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 8 horas de operação; $D_p = 1,0\text{mm}$; dosagem de H_2O_2 de 60mg/L ; média de 8 dias consecutivos. Tipo de água utilizada: AB.

Pela análise da Figura 17, como verificado na aplicação de CP em escala piloto (Figuras 14 e 15), pode-se verificar que todos os outros parâmetros de potabilidade analisados apresentaram os resultados dentro dos valores estipulados pela Portaria nº518/2004 do Ministério da Saúde na ampliação de escala de filtração granular adsorvente e peroxidação catalítica utilizando CP.

5.3.6 *Aplicação de ZF como adsorvente e combinado com peróxido de hidrogênio em coluna de leito fixo*

A aplicação da ZF em coluna de leito fixo foi testada utilizando o mesmo sistema piloto apresentado nas Figuras 2 e 3. Três diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio foram testadas: 60, 50 e 40mg/L no tempo de residência de 2 minutos. As condições experimentais foram

estipuladas em função dos resultados obtidos previamente com o sólido CP em escala piloto. Os resultados estão apresentados na Figura 18.

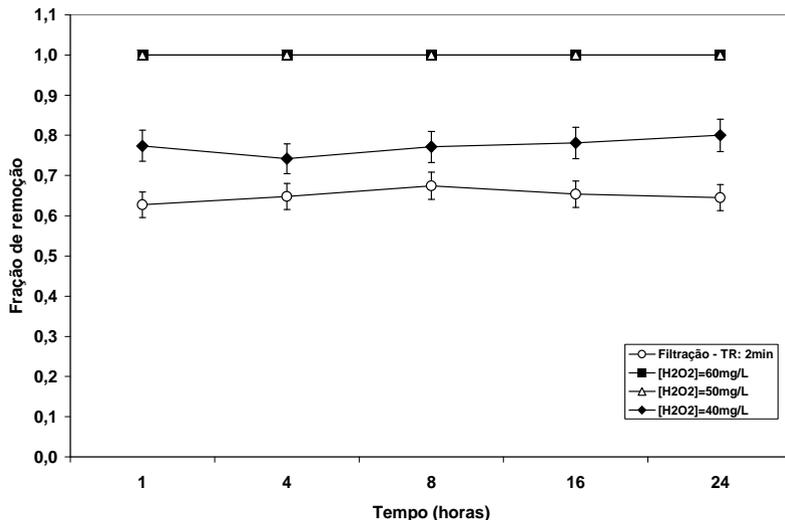


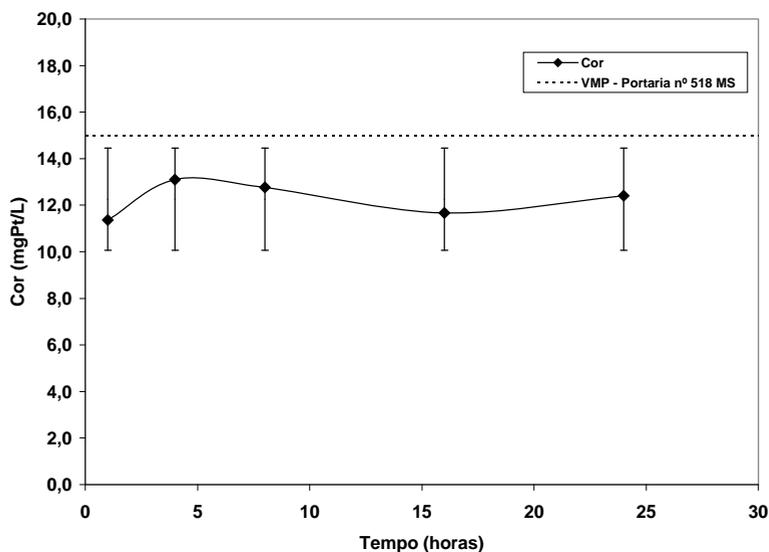
Figura 18: Remoção de coliformes totais através de filtração granular adsortiva com ZF e peroxidação em coluna de leito fixo. Condições experimentais: concentração de H₂O₂: 40, 50 e 60mg/L; tempo de residência 2 minutos; 24 horas de operação; média de 3 dias consecutivos. Tipo de água utilizada: AB. (A legenda filtração indica resultado obtido pela aplicação de filtração no tempo de residência de 2 minutos sem adição de peróxido de hidrogênio).

Pela análise da Figura 18, pode-se observar que a fração de remoção de coliformes totais na unidade 1 (filtração adsortiva), ficou em torno de 0,6. Para a dosagem de peróxido de hidrogênio de 40mg/L não houve eliminação total de microorganismos, resultando em reduções em torno de 0,8 vezes a concentração inicial de coliformes totais ao longo das 24 horas de operação. Já a aplicação de dosagens de 50 e 60mg/L de peróxido de hidrogênio resultaram em total eliminação de coliformes totais na água bruta. Sendo assim, a melhor condição estipulada para a aplicação de adsorção com ZF e peróxido de hidrogênio foi de 50mg/L e tempo de residência de 2 minutos.

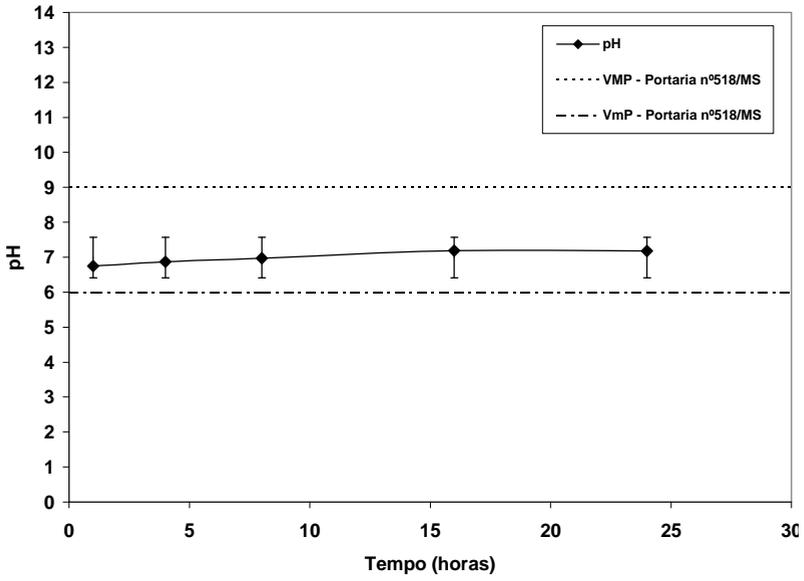
Quando comparado ao processo do CP (Figura 14), que no mesmo tempo de residência a dosagem ótima de H₂O₂ é de 60mg/L, houve uma redução da dosagem de agente oxidante na etapa de

oxidação. Esta diferença na dosagem pode ser explicada pela diferença na capacidade adsortiva dos sólidos em estudo, pois a ZF tem maior afinidade de adsorção com coliformes do que o CP, conforme apresentado anteriormente, necessitando assim de menor dosagem de agente oxidante para desinfecção total dos microorganismos. É importante ressaltar que a desinfecção da água bruta ocorre por dois fenômenos em paralelo, a adsorção dos microorganismos sobre a ZF e a peroxidação em fase homogênea conforme constatado no estudo cinético da reação em reatores descontínuos.

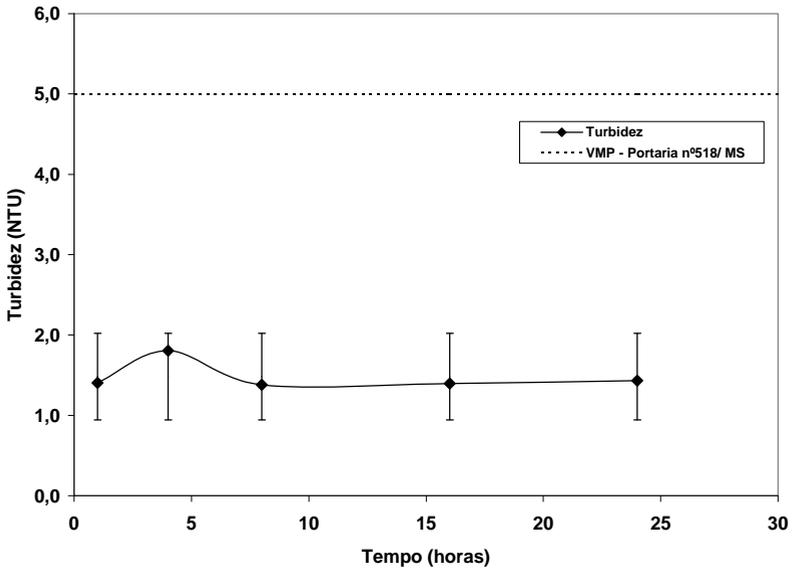
Os resultados obtidos para os demais parâmetros de potabilidade monitorados podem ser visualizados na Figura 19.



(a)



(b)



(c)

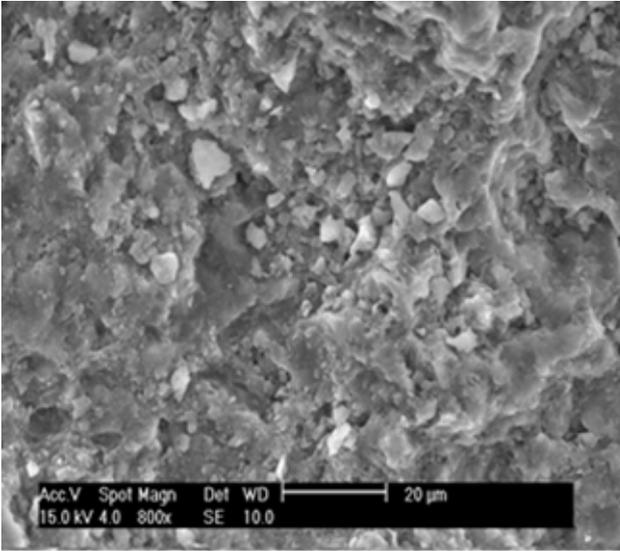
Figura 19: Resultados de cor (a), pH (b) e turbidez (c) obtidos pela aplicação de filtração granular adsortiva e peroxidação com ZF. Condições experimentais: tempo de residência de 2 minutos; 24 horas de operação; dosagem de H₂O₂ de 50mg/L, experimentos em triplicata. Tipo de água utilizada: AB. VMP: valor máximo permitido; VmP: valor mínimo permitido.

Pela análise da Figura 19 pode-se verificar que todos os outros parâmetros de potabilidade analisados (Cor, pH e turbidez) apresentaram os resultados dentro dos valores estipulados pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde na aplicação de filtração granular adsortiva e peroxidação utilizando ZF.

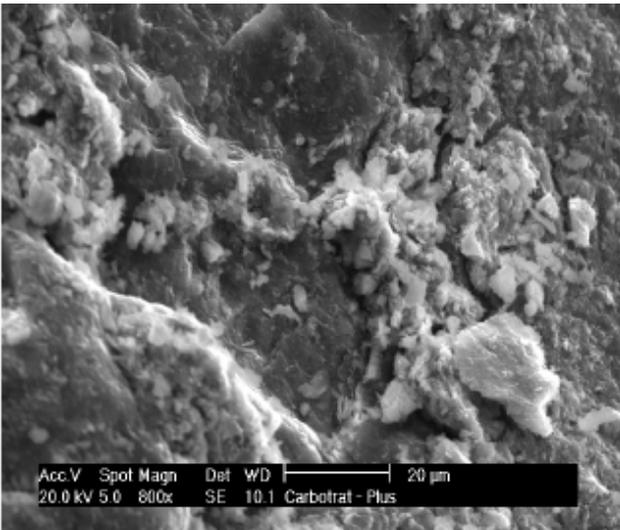
5.4 Caracterização dos meios granulares utilizados antes e após os tratamentos

5.4.1 Microscopia de varredura eletrônica (SEM)

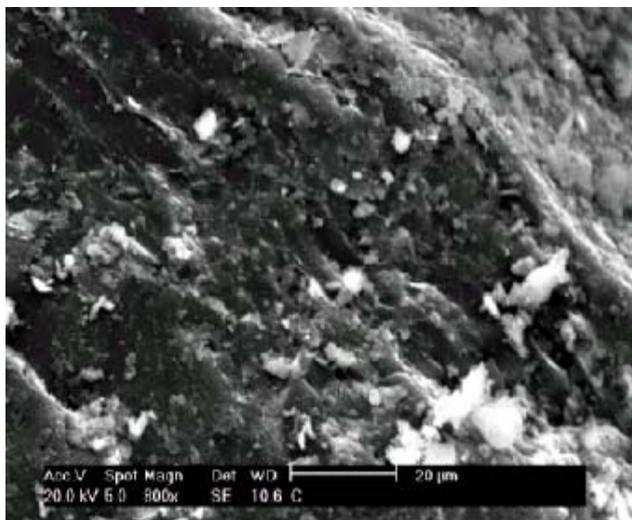
As amostras da zeólita natural ZF, do carvão CAP e do catalisador heterogêneo CP foram fornecidas pelas empresas Celta Brasil e Carbonífera Criciúma S.A., respectivamente, e analisadas utilizando SEM (SEM/EDAX Philips XL-30, Scanning Electronic Microscope). A Figura 20 apresenta a análise microscópica de varredura eletrônica dos sólidos ZF e CP.



(a)



(b)

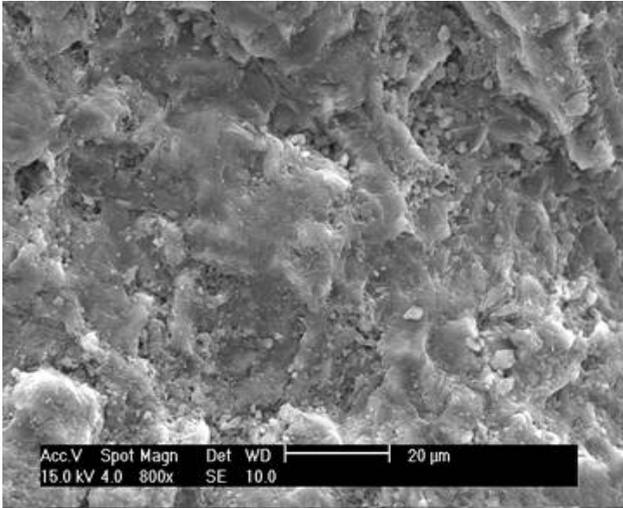


(c)

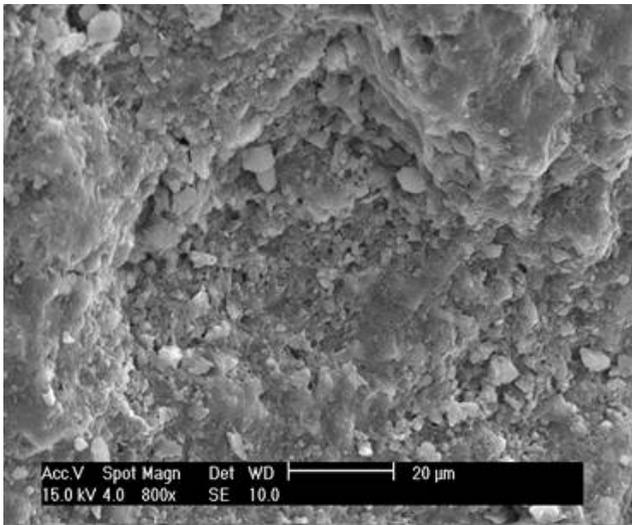
Figura 20: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do ZF (a), CP (b) (Vargas, 2008) e CAP (c) (Madeira, 2003) antes dos tratamentos realizados.

Pela análise da Figura 20 (a), observa-se a morfologia da ZF bruta antes de qualquer tratamento aplicado. Observa-se na Figura 20 (b) a morfologia do CP que apresenta a formação de agregados de óxidos de ferro aparentemente amorfos, depositados nas partículas do sólido que apresenta de 0,6 – 1,5 % (p/p) de óxido de ferro em sua composição (Moreira et al., 2004b). O sólido CAP, apresentado na Figura 20 (c), tem uma superfície rugosa apresentando rachaduras, macroporos e irregularidades que podem ser visualizadas.

A Figura 21 apresenta a análise de SEM para a ZF após sua aplicação como meio filtrante e após sua utilização na oxidação com peróxido de hidrogênio.



(a)

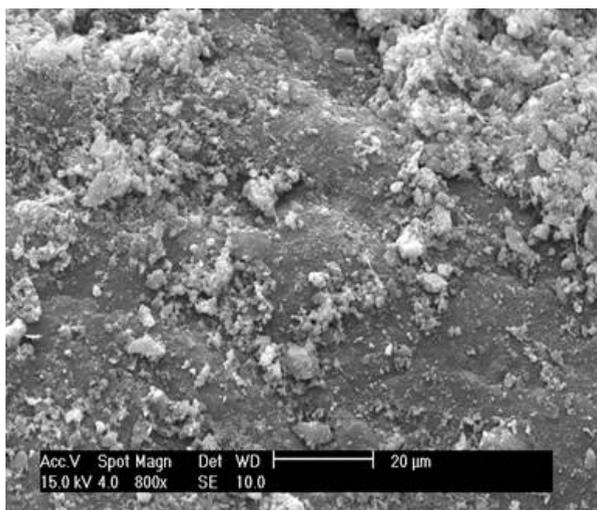


(b)

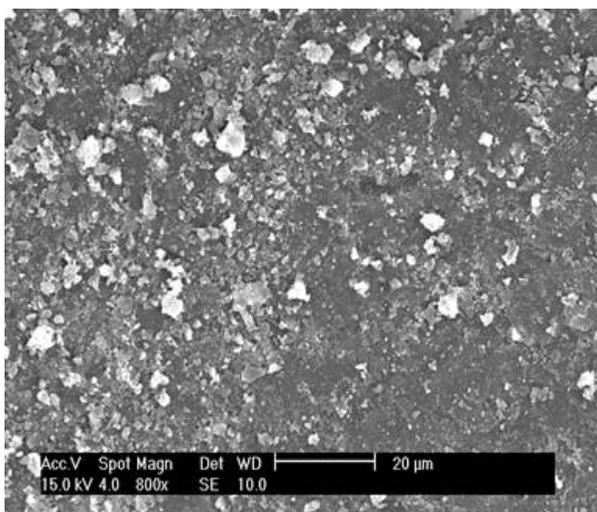
Figura 21: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do ZF após os tratamentos realizados: (a) Filtração (b) oxidação.

A análise da Figura 21 indica que não houve alteração nas características morfológicas da ZF, quando aplicada nos processos de

filtração e oxidação. A Figura 22 apresenta análise SEM para o catalisador CP.



(a)



(b)

Figura 22: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do CP após os tratamentos realizados: (a) filtração (b) oxidação.

Pela análise da Figura 22, pode-se notar que não houve alteração na morfologia do sólido, sendo que este ainda apresenta, aderido a sua superfície, agregados de ferro amorfos como antes do tratamento, resultado este que foi comprovado através de análises de ferro total realizadas nas amostras bruta, aplicadas na filtração e aplicadas na oxidação. O sólido CAP não foi analisado após os tratamentos realizados.

5.4.2 *Difração de raios-X*

As amostras de ZF e CP utilizadas nos testes de filtração e oxidação em escala piloto foram submetidas à análise de difração de raios X com o objetivo de verificar se houve alguma modificação na composição do sólido utilizado no processo de filtração e oxidação. Os resultados obtidos para ZF estão apresentados na Figura 23.

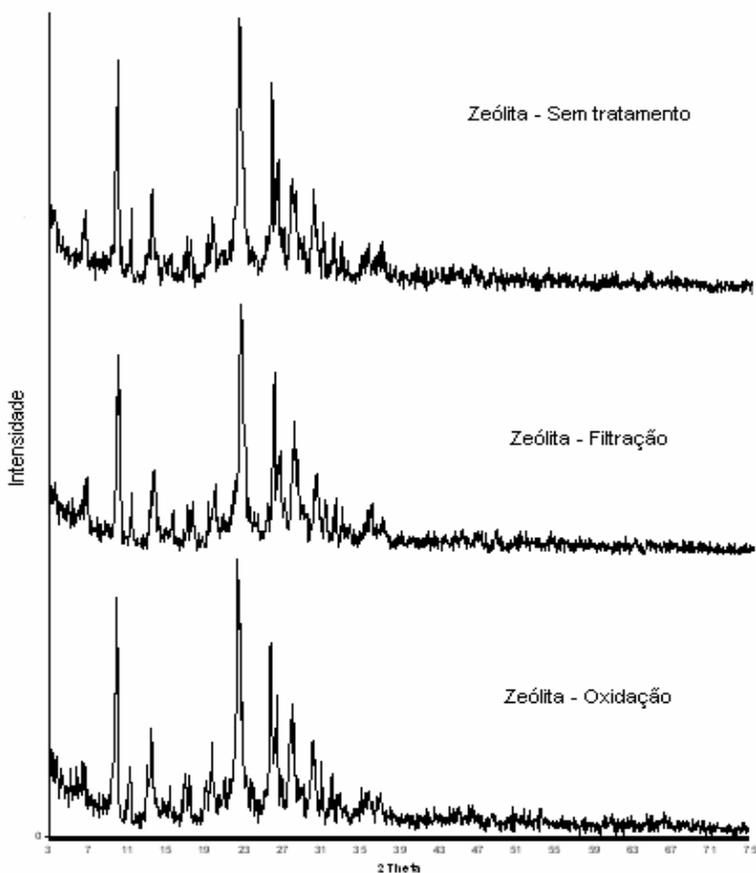


Figura 23: Análise de difração de raios-X aplicadas nas amostras ZF antes do tratamento, na filtração e na oxidação.

Pela análise da Figura 23, pode-se verificar que na análise de difração de raios-x a zeólita apresenta característica de sólido cristalino e quando submetida ao processo de filtração adsortiva e ao processo de oxidação com peróxido de hidrogênio, não apresentou modificação em sua composição em relação à amostra bruta, indicando assim a capacidade de recuperação da capacidade adsortiva da ZF em presença dos contaminantes presentes na água bruta e peróxido de hidrogênio.

Os resultados obtidos pela análise de difração de raios-X aplicadas nas amostras CP antes do tratamento, na filtração e na oxidação estão apresentados na Figura 24.

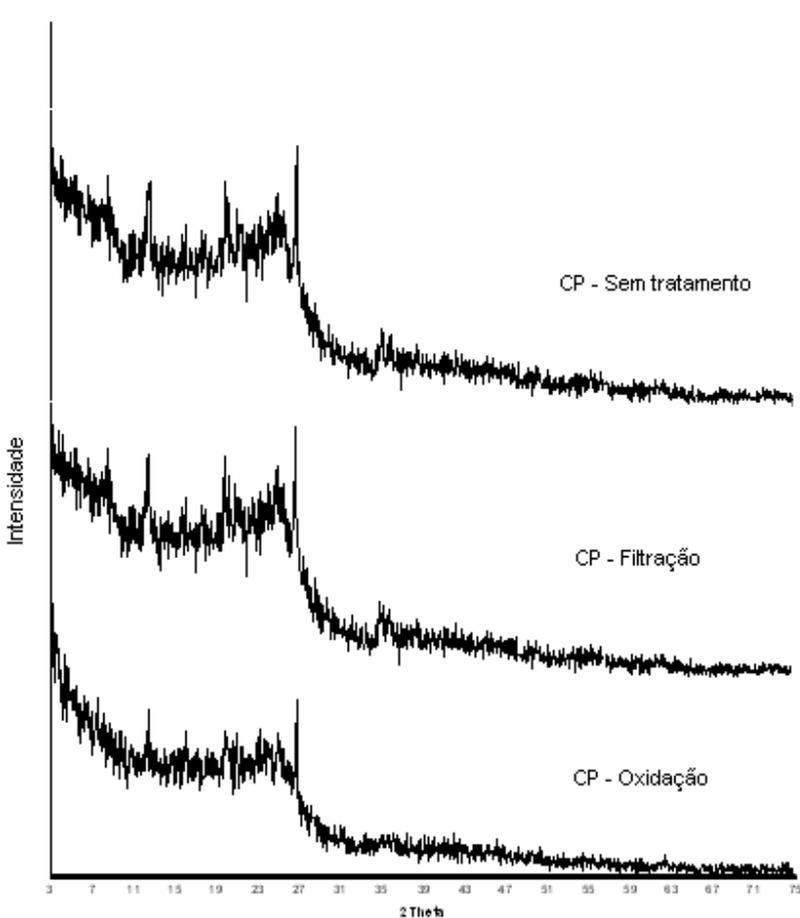


Figura 24: Análise de difração de raios-X aplicadas nas amostras CP antes do tratamento, na filtração e na oxidação.

Pela análise da Figura 24 pode-se observar que na análise de difração de raios X para o sólido CP este apresenta característica de sólido amorfo e como a ZF o CP não sofreu modificação em sua estrutura após o seu uso como meio filtrante bem como catalisador na etapa de oxidação, sendo este resultado semelhante ao observado por Vargas (2008) na aplicação em tratamento de efluentes sanitários.

5.5 Análise de custos para implementação do processo de filtração granular adsortiva e oxidação com peróxido de hidrogênio para obtenção de água potável: utilizando CP e ZF

Na análise de custos realizada foram previstos os custos de investimento, custos de operação e custos de manutenção.

As considerações iniciais para previsão de custos do processo são:

- Tempo de residência nos sistemas de filtração/ oxidação de 2 minutos;
- Dosagem de peróxido de hidrogênio: CP (60mg/L) e ZF (50mg/L) conforme condição ótima obtida no planejamento experimental;
- Para cálculo dos custos envolvidos na instalação dos sistemas de filtração foi considerada a utilização da mesma carcaça de filtração, de dimensões descritas na Tabela 10, para os dois sólidos, CP e ZF. Sendo assim, a capacidade de filtração de cada sólido fica limitada a característica do sistema utilizado.

5.5.1 Itens de investimento

Os itens de investimento inicial contemplam a aquisição de dois sistemas de filtração em fibra de vidro com dimensões especificadas na Tabela 10, sistema de bombeamento, válvulas e acessórios.

Tabela 10: Especificação do sistema e condições operacionais.

	Unidade	Sólido	
		CP	ZF
Diâmetro da coluna	m	65	65
Altura da coluna	m	1,3	1,3
Altura do leito	m	1,0	1,0
Massa de material	kg	208	280
Massa específica	g/cm ³	1,58	0,98
Tempo de residência	min	2	2
Porosidade do leito	-	0,6	0,14
Vazão de operação	m ³ /h	6,0	1,4

Como pode ser observado na Tabela 10, as dimensões do sistema são as mesmas para ambos os sólidos, porém a porosidade do leito que utiliza ZF é menor do que para o sólido CP, em função do diâmetro de partícula da ZF ser menor do que do CP, resultando assim em uma capacidade de produção de água potável aproximadamente 80% maior para o sólido CP.

Os valores obtidos para cálculo de investimentos e custeios foram fornecidos pelas empresas fornecedoras do sistema de filtração, sistema de bombeamento e válvulas e acessórios. Como os sistemas de tratamento de água possuem infra-estrutura semelhante aos sistemas de tratamento de efluentes, a depreciação considerada foi de dez anos, tendo como referência o trabalho realizado por Vargas (2008) que considera este tempo para plantas de tratamento de efluentes. A Tabela 11 apresenta o cálculo do investimento inicial a ser realizado.

Tabela 11: Cálculo do investimento inicial.

	Unidade	Quantidade	Custo unitário	Custo Total
			R\$	
Filtros EPEX	un.	2	3.000,00	R\$ 6.000,00
Bomba centrífuga	un.	1	R\$ 650,00	R\$ 650,00
Bomba dosadora	un.	1	R\$ 500,00	R\$ 500,00
Válvulas	cj.	1	R\$ 500,00	R\$ 500,00
Instalação serviço	se.	1	R\$ 350,00	R\$ 350,00
Reservatório (2m ³)	un.	1	R\$ 340,00	R\$ 340,00
TOTAL				R\$ 8.340,00
Depreciação	ano	10	R\$ 834,00	

5.5.2 *Custo de operação*

Os custos de operação abrangem a troca do meio filtrante, considerada anual sendo que o material não apresentou perdas de eficiência com a utilização de retro-lavagens e não possui histórico de

aplicação para este fim no mercado. As melhores condições experimentais para cada sólido obtidas nos resultados anteriores foram utilizadas para cálculo da quantidade de peróxido de hidrogênio dosada e o tempo de residência da operação. A energia elétrica consumida foi considerada pela soma do consumo de energia da bomba centrífuga, utilizada na alimentação dos filtros e na etapa de retro-lavagem, com o consumo de energia realizado pela bomba dosadora de peróxido de hidrogênio. Tomando como referência Vargas (2008), foi considerado que 20% do tempo disponível do operador foi dispensado para operação do sistema, sendo que o salário considerado foi a média da categoria, acrescidos de 105% de encargos sociais sobre o valor salarial.

A comparação do custo operacional da aplicação de CP e ZF foi calculada utilizando como base o mesmo sistema operacional. Sendo assim, o volume total diário tratado foi diferente para cada sólido utilizado. O custo de reposição do meio filtrante foi obtido com as empresas Carbonífera Criciúma e Celta Brasil, fornecedores dos materiais. O custo do peróxido de hidrogênio foi obtido junto a empresa fornecedora de produtos químicos. O custo da energia elétrica foi obtido junto a fornecedora estadual. Os custos de manutenção das bombas e tubulações utilizados foram estimados com base no custo inicial do investimento, conforme Vargas (2008). Já o custo de manutenção dos filtros foi obtido junto a empresa fornecedora dos sistemas.

Tabela 12: Cálculos iniciais para estimativa de custo operacional.

	Unidade	CP	ZF
Vazão de água bruta	m ³ /h	6,0	1,4
Tempo de residência no sistema	min	2,0	2,0
Numero de horas trabalhadas por dia	h/dia	22	22
Numero de dias trabalhadas por mês	dias/mês	24	24
Número de meses trabalhados por ano	meses/ano	12	12
Volume anual de água tratada	m ³ /ano	38016	8870
Consumo de peróxido de Hidrogênio			
Dosagem de H ₂ O ₂	mg/L	60	50
Consumo diário	kg/dia	3,60	0,69

Consumo anual	kg/ano	1037	199
Consumo de energia elétrica			
Consumo da Bomba dosadora	kWh/ano	1850	1850
Consumo da Bomba centrífuga	kWh/ano	2250	2250
Total anual	kWh/ano	4100	4100
Custo do serviço de operação			
Número de operadores	un.	1	1
Custo unitário	reais/mês	850	850
Encargos sociais	%	2,05	2,05
Percentual de demanda de mão-de-obra	%	20	20
Total ano	reais/ano	20910	20910
Total anual	reais/ano	4182	4182

A Tabela 13 apresenta a comparação de custos envolvidos no processo de obtenção de água potável utilizando CP e ZF como meios adsorventes e na oxidação com peróxido de hidrogênio em coluna de leito fixo.

Tabela 13: Comparativo de custos entre processo CP e ZF.

Unidade	CP			ZF			
	Quant.	Custo unit.	Total	Quant.	Custo unit.	Total	
Meio filtrante	kg/ano	180	R\$ 2,50	R\$ 450,00	280	R\$ 24,70	R\$ 6.916,00
Consumo de H ₂ O ₂	kg/ano	1037	R\$ 2,75	R\$ 2.851,75	199	R\$ 2,75	R\$ 546,48
Operação	reais/ano	0,2	R\$ 20.910,00	R\$ 4.182,00	0,2	R\$ 20.910,00	R\$ 4.182,00
Energia elétrica	kWh/ano	4100	R\$ 0,36	R\$ 1.484,20	4100	R\$ 0,36	R\$ 1.484,20
Depreciação	ano	1	R\$ 834,00	R\$ 834,00	1	R\$ 834,00	R\$ 834,00
Manutenção filtros	un./ano	1	R\$ 600,00	R\$ 600,00	1	R\$ 600,00	R\$ 600,00
Manut. bombas e acessórios	fração/inv.	0,04	R\$ 8.340,00	R\$ 333,60	0,04	R\$ 8.340,00	R\$ 333,60
Manutenção tubulações	fração/inv.	0,02	R\$ 8.340,00	R\$ 166,80	0,02	R\$ 8.340,00	R\$ 166,80
Custo Total	reais		R\$ 10.902,35			R\$ 15.063,08	
Volume Total anual	m ³		38016			8870	
CUSTO/m³	reais/m ³		0,29			1,70	

Pela análise da Tabela 13 pode-se constatar que o custo operacional da aplicação do CP é menor do que da aplicação de ZF para

um filtro com as dimensões especificadas. Isto ocorre em função da ZF fornecer um volume menor de água tratada quando utiliza a mesma infra-estrutura operacional que o CP. Sendo assim, torna-se mais viável economicamente a aplicação de CP em função de necessitar de uma estrutura mais simplificada, de menor custo, para um volume de produção de água tratada relativamente maior.

Comparando os resultados apresentados anteriormente, pode-se concluir que tanto a ZF como o CP apresentaram resultados satisfatórios quando utilizados na desinfecção de água bruta para obtenção de água potável, sendo que nas condições experimentais otimizadas, atenderam aos parâmetros de potabilidade estipulados na Portaria nº518/2004 do Ministério da Saúde. A Tabela 14 apresenta um comparativo dos resultados obtidos para os sólidos CP e ZF.

Tabela 14: Comparativo dos resultados obtidos para os sólidos CP e ZF.

Estudo realizado	Sólido	
	CP	ZF
Adsorção em leito fixo – fração de remoção de coliformes	~0,5	~0,6
Afinidade adsortiva com <i>E.coli</i> – ATCC 25922	Não adsorve, (Vargas,2008)	Possui afinidade adsortiva, modelo de Freundlich
Cinética de adsorção – <i>E.coli</i> ATCC 25922	Não avaliada	Cinética rápida, modelo de pseudo-segunda ordem.
Atividade como catalisador na decomposição de H ₂ O ₂	Sim (Dantas, 2005)	Não
Cinética de desinfecção de <i>E.coli</i>	Peroxidação catalítica (Vargas, 2008)	Adsorção + peroxidação em fase homogênea
Aplicação de filtração e peroxidação em leito fixo	Tempo de residência: 2minutos, dosagem de H ₂ O ₂ = 60mg/L	Tempo de residência: 2 minutos, dosagem de H ₂ O ₂ = 50mg/L
Testes na ampliação de escala	Dados reproduzidos em 8 dias de operação	-
Capacidade de produção (m ³ /h)	6,0	1,4
Custo por metro cúbico tratado	R\$ 0,29	R\$ 1,70

Nos testes de adsorção em coluna de leito fixo, a ZF apresentou maior capacidade adsortiva em relação ao CP e CAP, resultado de sua maior área superficial e menor diâmetro de partícula, o que ocasiona menor porosidade do leito de filtração.

Nos ensaios de adsorção, pode-se verificar que a *E.coli* ATCC 25922 possui afinidade adsortiva com a ZF e apresentou maior capacidade adsortiva quando comparada ao CP em função da zeólita possuir maior área superficial. Vargas (2008) avaliou a adsorção de *E.coli* sobre o sólido CP e constatou que a bactéria não é adsorvida nas mesmas condições testadas para ZF. O equilíbrio de adsorção de *E.coli* sobre ZF segue o modelo de Freundlich e a cinética de adsorção é relativamente rápida, confirmando os dados de equilíbrio que indicam a adsorção na superfície externa do sólido e seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção. Como o sólido CP não adsorve células de *E.coli*, a cinética de adsorção não foi avaliada.

No estudo cinético da aplicação de peróxido de hidrogênio + ZF, o peróxido de hidrogênio não apresentou decomposição mensurável na presença de ZF, o que sugere que o sólido ZF não apresenta atividade catalítica na decomposição de H_2O_2 . Já para o sólido CP, Dantas (2005) comprovou a atividade catalítica na decomposição de peróxido de hidrogênio, descrevendo a cinética pela equação de L-H, sendo as velocidades independentes do pH de operação.

Quando estudada a cinética de adsorção do sólido ZF combinado com peroxidação, a oxidação de *E.coli* se dá através da soma dos efeitos adsortivos e peroxidação em fase homogênea. Quando comparada a aplicação de peróxido de hidrogênio combinada à adsorção em ZF, com o modelo de oxidação não catalítica com H_2O_2 , os resultados obtidos para remoção de *E.coli* apresentam frações de remoção semelhantes, o que indica que o fenômeno que prevalece na inativação dos microorganismos é a peroxidação em fase homogênea. Para o sólido CP, Vargas (2008) mostrou que o mecanismo que descreve a peroxidação catalítica de *E.coli* se dá pela ação do peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila e peridroxil formados pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio frente ao sólido CP.

Nos testes realizados com CP em colunas de leito fixo em escala piloto, o processo que utiliza filtração granular e oxidação catalítica mostrou-se adequado para obtenção de água potável. A velocidade do fluido no interior do leito, ou vazão de alimentação de água bruta, tem papel importante na etapa de desinfecção. A eficiência da desinfecção aumenta com o aumento da velocidade no interior do leito, em função

do aumento de transferência da fase fluida para o sólido. A velocidades mais baixas temos limitação da reação por transferência de massa.

Para o sólido CP a condição ótima com maior eficiência de remoção e maior viabilidade econômica foi tempo de residência de 2 minutos e dosagem de peróxido de hidrogênio de 60mg/L atendendo todos os parâmetros descritos na Portaria nº518/2004 do Ministério da Saúde e apresentando estabilidade em períodos de 24 horas de operação, como também nos testes de ampliação de escala realizados. O diâmetro de partícula do meio utilizado para reação de oxidação não influenciou nos resultados, mantendo-se a total remoção de coliformes totais nas duas granulometrias do sólido CP avaliadas.

Na aplicação de ZF como meio adsorvente em coluna de leito fixo combinada com a oxidação com peróxido de hidrogênio, a condição experimental que apresentou melhores resultados foi a dosagem de peróxido de hidrogênio de 50mg/L e tempo de residência de 2 minutos, atendendo aos parâmetros de potabilidade estipulados na legislação.

No estudo comparativo de custos operacionais envolvidos no processo que utiliza filtração granular e peroxidação com CP e ZF em coluna de leito fixo, para a mesma infra-estrutura instalada, a capacidade de produção de água potável da ZF é menor do que do CP em função das características operacionais do sistema. O custo operacional por metro cúbico tratado estimado foi de R\$0,29 e R\$1,70, para o CP e para a ZF, respectivamente.

6. CONCLUSÕES FINAIS

No estudo de aplicação de filtração granular adsortiva em leito fixo para produção de água potável, o sólido ZF apresentou maior capacidade adsortiva em relação ao CP e CAP, resultado de sua maior área superficial e menor porosidade do leito de filtração. Na comparação entre o CP e o CAP, o CP apresenta maior capacidade adsortiva em função da presença de óxidos e hidróxidos aderidos à superfície do sólido. A ordem de capacidade adsortiva para os sólidos testados em leito fixo de maior para menor é $ZF > CP > CAP$. Todos os sólidos apresentaram eficiência significativa na remoção de contaminantes e coliformes da água bruta utilizada.

Nos ensaios de adsorção de *E.coli* ATCC 25922 sobre o sólido ZF, pode-se verificar que a bactéria possui afinidade adsortiva com o sólido. O equilíbrio de adsorção de *E.coli* sobre ZF segue o modelo de Freundlich e a cinética de adsorção é relativamente rápida, confirmando os dados de equilíbrio que indicam a adsorção na superfície externa do sólido e seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção, indicando a complexidade do processo adsortivo da bactéria sobre o sólido.

Na aplicação do processo Fenton heterogêneo utilizando CP e ZF como catalisadores em leito fixo, ambos apresentaram resultados satisfatórios quando utilizados na desinfecção de água bruta para obtenção de água potável, sendo que nas condições experimentais otimizadas, atenderam aos parâmetros de potabilidade estipulados na Portaria nº518/2004 do Ministério da Saúde. Nos testes realizados com CP, a velocidade do fluido no interior do leito, ou vazão de alimentação aplicada, tem papel importante na etapa de desinfecção. A eficiência da desinfecção aumenta com o aumento da velocidade no interior do leito, em função do aumento de transferência da fase fluida para o sólido. A velocidades mais baixas temos limitação da reação por transferência de massa. A condição ótima com maior eficiência de remoção e maior viabilidade econômica foi tempo de residência de 2 minutos e dosagem de peróxido de hidrogênio de 60mg/L, apresentando estabilidade em períodos de 24 horas de operação. O diâmetro de partícula do meio utilizado para reação de oxidação não influenciou nos resultados, mantendo-se a total remoção de coliformes totais nas duas granulometrias do sólido CP avaliadas. Na aplicação de ZF, a condição experimental que apresentou melhores resultados foi a dosagem de peróxido de hidrogênio de 50mg/L e tempo de residência de 2 minutos.

No estudo de ampliação de escala do processo Fenton heterogêneo utilizando CP em leito fixo, os resultados obtidos indicaram a reprodutibilidade dos dados obtidos em menor escala. Os valores de remoção de contaminantes e microorganismos por filtração e peroxidação catalítica foram semelhantes, atendendo aos valores estipulados na Portaria nº 518/ 2004 em todos os parâmetros monitorados nas amostragens realizadas.

No estudo cinético da aplicação de peróxido de hidrogênio e o sólido ZF, o peróxido de hidrogênio não apresentou decomposição mensurável na presença de ZF, o que sugere que o sólido não apresenta atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 . Sendo assim, a reação de desinfecção da *E.coli* não ocorre de forma catalítica, mas sim como a soma dos efeitos adsorptivos e peroxidação em fase homogênea. Quando comparada a aplicação de peróxido de hidrogênio combinada à adsorção em ZF, com o modelo de oxidação não catalítica com H_2O_2 , os resultados obtidos para remoção de *E.coli* apresentam frações de remoção semelhantes, o que indica que o fenômeno que prevalece na inativação dos microorganismos é a peroxidação em fase homogênea.

No estudo comparativo de custos operacionais envolvidos no processo que utiliza filtração granular e peroxidação com CP e ZF em coluna de leito fixo, para a mesma infra-estrutura instalada, a capacidade de produção de água potável da ZF é menor do que do CP em função das características operacionais do sistema.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a aplicação de ZF com diâmetro de partícula semelhante ao CP ($D_p=1,0\text{mm}$) para aproximar a capacidade de produção de água potável de ambos os sólidos, realizando assim nova estimativa de custo para o processo;
- Avaliar a aplicação de CP e ZF no mesmo processo, utilizando ZF na unidade de filtração adsortiva e o sólido CP na unidade de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações;
- Analisar o processo Fenton em leito fixo variando o tempo de residência, porém mantendo a vazão de operação constante para os diferentes tempos de residência testados;
- Realizar estudos comparativos com diferentes tipos de zeólitas, naturais e sintéticas, para relacionar os diferentes mecanismos envolvidos na desinfecção de *E.coli* com o tipo de zeólita.

REFERÊNCIAS

AL-ANANZEH, N. M. *Oxidation Processes: Experimental Study and Theoretical Investigations*. Tese de Doutorado, Worcester Polytechnic Institute, p. 378, 2004.

ANIA, C.O; PARRA, J.B; PIS, J.J. *Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal*. Fuel Processing Technology, v.77-78, p. 337-343, 2002.

ARROJO, B.; MOSQUERA-CORRA, A.; GARRIDO, J. M.; MÉNDEZ, R.; FICARA, E.; MALPEI, F. *A membrane coupled to a sequencing batch reactor for water reuse and removal of coliform bacteria*. Desalination. v. 179, p. 109-116, 2005.

AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA P.K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. CRC Press, 2003.

AZIZIAN, S. *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 276, p. 47-52, 2004.

AWWA. *Standard methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF, 1995.

BARBOSA, N.M.S; SANTOS, A.R.M; MADEIRA, V.S; MOREIRA, R.F.P.M; JOSE, H.J. *Desinfecção de água bruta utilizando filtração granular e oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio*. Anais do XIX Encontro Técnico AESABESP, São Paulo, 2008.

BHATIA, S. *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990.

BLANCO, M.M.F.S. *Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

CARON, E.; CHEVREFILS, JR.G.; BARBEAU, B.; PAYMENT, P.; PRÉVOST, M. *Impact of microparticles on UV disinfection of*

indigenous aerobic spores. Water Research, v. 41, p. 4546 – 4556, 2007.

CASTILLA, M.C. *Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón*. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CHAND, R.; BREMNER, D. H.; NAMKUNG, K.C.; COLLIER, P. J.; GOGATE, P. R. *Water disinfection using the novel approach of ozone and a liquid whistle reactor*. Biochemical Engineering Journal, v.35, p.357-364, 2007.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. Editora Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLOUS, G. *Water Treatment: Principles and Design*, second ed., Wiley, New Jersey, USA, 2005.

DANTAS, T.L.P. *Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J.; RODRIGUES, A.E.; MOREIRA, R.F.P.M. *Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon*. Chemical Eng. J., v. 118, p. 77-82, 2006.

DE LA ROSA-GÓMEZ, I. *Evaluación del efecto bactericida de mineral zeolítico de plata sobre la carga microbiana de águas residuales de origen municipal*. Dissertation, Universidad Autónoma del Estado de México, 2002.

FAUST, S.D.; ALY, O.M. *Chemistry of water treatment*, 2nd ed. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 127–96, 1999.

FERNANDES, R. *Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

FOUST, S.A.; WENZEL, A.; CLUMP, W.C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FREUZE, I.; BROSILLON, S.; LAPLANCHE, A.; TOZZA, D.; CAVARD, J. *Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products*. *Water Res.*, v. 39, p. 2636-2642, 2005.

FUKUSHIMA, M.; TATSUMI, K.; NAGAO, S. *Degradation characteristics of humic acid during photo-Fenton processes*. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 3683– 3690, 2001.

GALLARD, H.; DE LAAT, J. *Kinetic modeling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound*. *Water Res.*, v. 34, p. 3107-3116, 2000.

GEHR, R.; WAGNER, M.; VEERASUBRAMANIAN, P.; PAYMENT, P. *Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater*. *Water Res.*, v.37, p. 4573–4586, 2003.

GONÇALVES, R. F.; FILHO, B. C.; CHERNICHARO, C. A. L.; LAPOLLI, F. R., *Desinfecção de Esgoto Sanitário*. Rio de Janeiro, ABES, Projeto PROSAB, p. 221, ISBN 85-86552-72-0, 2003.

GRUTTADAURIA, M.; LIOTTA, L.F.; DI CARLO, G.; PANTALEO, G.; DEGANELLO, G.; LO MEO, P.; APRILE, C.; NOTO, R. *Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone*. *Appl. Catal. B: Environ.*, v.75, p. 281–289, 2007.

HO, S.Y.; MCKAY, G. *Pseudo-second order model for sorption process*. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

HUANG, J.L.; WANG, L.; REN, N.Q.; LIU, X.L.; SUN, R.F.; YANG, G.L. *Disinfection effects of chlorine dioxide on viruses, algae and animal planktons in water*. *Water Res.*, v. 31, p. 455–60, 1997.

JYOTI, K.K.; PANDIT, A.B. *Hybrid cavitation methods for water disinfection*. *Biochemical Engineering Journal*, v. 14, p. 9-17, 2003.

KARA, S.; BEKTAS, N. *Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies*. Sep. Purif. Technol., v. 39, p.189-200, 2004.

KOCHER, J.; DVORAK, B.; SKIPTON, S. *Drinking water treatment: Activated Carbon Filtration*. Water Conditioning & Purification Magazine, v. 46-6, p. 30-33, 2004.

KOLTHOFF, I. M.; *Chem. Weekblad*, 17:197, 1920.

KSIBI, M. *Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, v.119, p.161-165, 2006.

LABAS, M.D.; ZALAZAR, C.S.; BRANDI, R.J.; CASSANO, A.E. *Reaction kinetics of bacteria disinfection employing hydrogen peroxide*. Biochem. Eng. J., v.38, p.78-87, 2007.

LIOTTA, L.F.; GRUTTADAURIA, M.; DI CARLO, G.; PERRINI, G.; LIBRANDO, V. *Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity*. J. Hazard.Mater., v.162, p.588-606, 2008.

MACHAIRAS, A. *The UV/H₂O₂ advanced oxidation process in UV disinfection units: removal of selected phosphate esters by hydroxyl radical*. Dissertação de Mestrado. Massachusetts Institute of Technology, 2004.

MADEIRA, V. S. *Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas naturais*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

MARUGÁN J.; GRIEKEN, R. V.; SORDO, C.; CRUZ, C. *Kinetics of the photocatalytic disinfection of Escherichia coli suspensions*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 82, p. 27-36, 2008.

MATAK, K. E.; SUMNER, S. S.; HOVINGH, E.; WOROBO, R. W.; HACKNEY, C. R.; PIERSON, M. D. *Inactivation by UV Irradiation of Escherichia coli in Milk of different temperatures and milk fat percentages*. Página da internet acessada em outubro 2008-<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12012004-170927/unrestricted/ETD2.pdf>, 2004.

MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H.J.; MADEIRA, V. S.; HUMERES, E. *Removal of iron from water using adsorbent carbon*. Separation Science and Technol., v.39, p.267-281, 2004 (a).

MOREIRA, R.F.P.M.; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J. *Compósito granular para a remoção de contaminantes em águas e processos para produção dos mesmos*. Patente PI0405916-6, INPI, 2004 (b).

MURRAY, C.A.; PARSONS, S.A. *Removal of NOM from drinking water: Fenton and photo-Fenton processes*. Chemosphere, v. 54, p. 1017-1023, 2004.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, www.nist.gov, 2005.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. *Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*. Carbon, v. 40, p. 2177-2183, 2002.

OZACAR, M.; SENGI, A.I. *A Kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust*. Process Biochemistry, v. 40, p. 565-572, 2005.

PALEOLOGOU A.; MARAKAS, H.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MOYA, A.; VERGARA, Y.; KALOGERAKIS, N.; GIKAS, P.; MANTZAVINOS, D. *Disinfection of water and wastewater by TiO₂ photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation*, Catal. Today, v. 129, p. 136-142, 2007.

PARKHOMCHUK (KUZNETSOVA), E.V.; VANINA, M.P.; PREIS, S. *The activation of heterogeneous Fenton-type catalyst Fe-MFI*. Catalysis Communications, v. 9, p. 381-385, 2008.

PARSONS, S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, Cornwall, UK, 2004.

PENG, X.; LUAN, Z.; ZHANG, H. *Montmorillonite-Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration*. Chemosphere, v. 63, p. 300-306, 2006.

PERUCH, B.M.G. *Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

PLUMMER, J.D.; E LONG, S.C. *Monitoring source water for microbial contamination: Evaluation of water quality measures*. *Water research*, v.41, p. 3716– 3728, 2007.

QUINTANILLA, A.; CASAS, J.A.; RODRÍGUEZ, J.J. *Catalytic wet air oxidation of phenol with modified activated carbons and Fe/activated carbon catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 76, p.135-145, 2007.

RAMALHO, R.S. *Introduction to wastewater treatment process*. Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.

RAMIREZ, J.H.; MALDONADO-HÓDAR, F.J.; PÉREZ-CADENAS, A.F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L.M. *Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 75, p. 312-323, 2007.

RENAUD, P.; LAZAROVA, V.; LEVINE, B.; MANEM, J. *Water Reuse International Report*. Proceedings of the IWSA World Congress, Madrid, IR8–1/IR 8–7, 1997.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C. *Comparative evaluation of Fe^{3+} and TiO_2 photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 222-231, 2006.

RIVERA-GARZA, M.; OLGUÍN, M.T.; GARCÍA-SOSA, I.; ALCÁNTARA, D.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G. *Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material*. *Microporous and Mesoporous Mater.*, v. 39, p. 431–444, 2000.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F.H. *Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption*, *Journal of Environmental Management*, v. 70, p.157-164, 2004.

SAUER, T. *Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SEMCHYSHYN, H.; BAGNYUKOVA, T.; STOREY, K.; LUSHCHAK, V. *Hydrogen peroxide increases the activities of soxRS regulon enzymes and the levels of oxidized proteins and lipids in Escherichia coli*. Cell Biol. International, v. 29, p. 898-902, 2005.

SHARMA, S. K.; PETRUSEVSKI, B.; HEIJMAN, B.; SCHIPPERS, J. C. *Prediction of iron (II) breakthrough in adsorptive filters under anoxic conditions*. J. of Water Supply: Research and Techno., v. 52-8, p. 529-544, 2003.

SCHURMAN, J.J. *Antibacterial activity of hydrogen peroxide against Escherichia coli 0157:H7 and Salmonella spp. In fruit juices, both alone and in combination with organic acids*. Thesis submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.

SIMPSON, J.M.; SANTO DOMINGO, J.W.; REASONER, D.J. *Microbial source tracking: state of the science*. Environ. Sci. Technol. 36, 5279–5288, 2002.

SOARES, J.L. *Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SPRUCE, F. *Deep bed filtration attains new levels of performance*. Filtration & Separation, v. 41, p. 28-30, 2004.

SUN, D. D.; TAY, J. H.; TAN, K. M. *Photocatalytic degradation of E. coliform in water*. Water Research, v. 37, p. 3452–3462, 2003.

THOMPSON, J.; RODDICK, F.A.; DRIKAS, M. *UV-photooxidation facilitating biological treatment for the removal of NOM from drinking water*. Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA 51, p. 297–306, 2002.

VARGAS, G.D.L. *Tratamento terciário de esgoto sanitário através de processos oxidativos avançados para a obtenção de águas de reuso*.

Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VARGAS, G. D. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SPRICIGO, D.; JOSÉ, H. J. *Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso*. Anais do XVIII Encontro Técnico AESABESP, p.10, PAP0063, São Paulo, 2007.

WAGNER, M.; BRUMELIS, D.; GEHR, R. *Disinfection of Wastewater by Hydrogen Peroxide or Peracetic Acid: Development of Procedures for Measurement of Residual Disinfectant and Application to a Physicochemically Treated Municipal Effluent*. Water Environment Res., v. 74, p. 33-50, 2002.

WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L. *Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to Escherichia coli*. Advances in Environmental Res., v. 7, p. 961-968, 2003.

ZOGORSKY, J.S.; FAUST, S.D.; HASS, J.H.Jr. *The Kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon*. Journal of colloid and Interface Science, v. 55, nº02, p. 329-341, 1976.

ANEXO

PORTARIA N° 518/2004 - MINISTÉRIO DA SAÚDE

- Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano -



MINISTÉRIO DA SAÚDE

PORTARIA N.º 518, DE 25 DE MARÇO 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.

O MINISTRO DE ESTADO DA SAÚDE, no uso de suas atribuições e considerando o disposto no Art. 2º do Decreto nº 79.367, de 9 de março de 1977,

RESOLVE:

Art. 1º Aprovar a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, na forma do Anexo desta Portaria, de uso obrigatório em todo território nacional.

Art. 2º Fica estabelecido o prazo máximo de 12 meses, contados a partir da publicação desta Portaria, para que as instituições ou órgãos aos quais esta Norma se aplica, promovam as adequações necessárias a seu cumprimento, no que se refere ao tratamento por filtração de água para consumo humano suprida por manancial superficial e distribuída por meio de canalização e da obrigação do monitoramento de cianobactérias e cianotoxinas.

Art. 3º É de responsabilidade da União, dos Estados, dos Municípios e do Distrito Federal a adoção das medidas necessárias para o fiel cumprimento desta Portaria.

Art. 4º O Ministério da Saúde promoverá, por intermédio da Secretaria de Vigilância em Saúde – SVS, a revisão da Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano estabelecida nesta Portaria, no prazo de 5 anos ou a qualquer tempo, mediante solicitação devidamente justificada de órgãos governamentais ou não governamentais de reconhecida capacidade técnica nos setores objeto desta regulamentação.

Art. 5º Fica delegada competência ao Secretário de Vigilância em Saúde para editar, quando necessário, normas regulamentadoras desta Portaria.

Art. 6º Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

HUMBERTO COSTA

Anexo a Portaria n.º , de de de 2004.

NORMA DE QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

CAPÍTULO I DAS DISPOSIÇÕES PRELIMINARES

Art. 1º Esta Norma dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece seu padrão de potabilidade e dá outras providências.

Art. 2º Toda a água destinada ao consumo humano deve obedecer ao padrão de potabilidade e está sujeita à vigilância da qualidade da água.

Art. 3º Esta Norma não se aplica às águas envasadas e a outras, cujos usos e padrões de qualidade são estabelecidos em legislação específica.

CAPÍTULO II DAS DEFINIÇÕES

Art. 4º Para os fins a que se destina esta Norma, são adotadas as seguintes definições:

I. água potável – água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde;

II. sistema de abastecimento de água para consumo humano – instalação composta por conjunto de obras civis, materiais e equipamentos, destinada à produção e à distribuição canalizada de água potável para populações, sob a responsabilidade do poder público, mesmo que administrada em regime de concessão ou permissão;

III. solução alternativa de abastecimento de água para consumo humano – toda modalidade de abastecimento coletivo de água distinta do sistema de abastecimento de água, incluindo, entre outras, fonte, poço comunitário, distribuição por veículo transportador, instalações condominiais horizontal e vertical;

IV. controle da qualidade da água para consumo humano – conjunto de atividades exercidas de forma contínua pelo(s) responsável(is) pela operação de sistema ou solução alternativa de abastecimento de água, destinadas a verificar se a água fornecida à população é potável, assegurando a manutenção desta condição;

V. vigilância da qualidade da água para consumo humano – conjunto de ações adotadas continuamente pela autoridade de saúde pública, para verificar se a água consumida pela população atende à esta Norma e para avaliar os riscos que os sistemas e as soluções alternativas de abastecimento de água representam para a saúde humana;

VI. coliformes totais (bactérias do grupo coliforme) - bacilos gram-negativos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, não formadores de esporos, oxidase-negativos, capazes de desenvolver na presença de sais biliares ou agentes tensoativos que fermentam a lactose com produção de ácido, gás e aldeído a $35,0 \pm 0,5$ °C em 24-48 horas, e que podem apresentar atividade da enzima β -galactosidase. A maioria das bactérias do grupo coliforme pertence aos gêneros *Escherichia*, *Citrobacter*, *Klebsiella* e *Enterobacter*, embora vários outros gêneros e espécies pertençam ao grupo;

VII. coliformes termotolerantes - subgrupo das bactérias do grupo coliforme que fermentam a lactose a $44,5 \pm 0,2$ °C em 24 horas; tendo como principal representante a *Escherichia coli*, de origem exclusivamente fecal;

VIII. *Escherichia Coli* - bactéria do grupo coliforme que fermenta a lactose e manitol, com

produção de ácido e gás a $44,5 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ em 24 horas, produz indol a partir do triptofano, oxidase negativa, não hidroliza a uréia e apresenta atividade das enzimas β galactosidase e β glucoronidase, sendo considerada o mais específico indicador de contaminação fecal recente e de eventual presença de organismos patogênicos;

IX. contagem de bactérias heterotróficas - determinação da densidade de bactérias que são capazes de produzir unidades formadoras de colônias (UFC), na presença de compostos orgânicos contidos em meio de cultura apropriada, sob condições pré-estabelecidas de incubação: $35,0, \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ por 48 horas;

X. cianobactérias - microorganismos procarióticos autotróficos, também denominados como cianofíceas (algas azuis), capazes de ocorrer em qualquer manancial superficial especialmente naqueles com elevados níveis de nutrientes (nitrogênio e fósforo), podendo produzir toxinas com efeitos adversos à saúde; e

XI. cianotoxinas - toxinas produzidas por cianobactérias que apresentam efeitos adversos à saúde por ingestão oral, incluindo:

a) microcistinas - hepatotoxinas heptapeptídicas cíclicas produzidas por cianobactérias, com efeito potente de inibição de proteínas fosfatases dos tipos 1 e 2A e promotoras de tumores;

b) cilindrospermopsina - alcalóide guanidínico cíclico produzido por cianobactérias, inibidor de síntese protéica, predominantemente hepatotóxico, apresentando também efeitos citotóxicos nos rins, baço, coração e outros órgãos; e

c) saxitoxinas - grupo de alcalóides carbamatos neurotóxicos produzido por cianobactérias, não sulfatados (saxitoxinas) ou sulfatados (goniautoxinas e C-toxinas) e derivados decarbamil, apresentando efeitos de inibição da condução nervosa por bloqueio dos canais de sódio.

CAPÍTULO III DOS DEVERES E DAS RESPONSABILIDADES

Seção I Do Nível Federal

Art. 5º São deveres e obrigações do Ministério da Saúde, por intermédio da Secretaria de Vigilância em Saúde - SVS:

I. promover e acompanhar a vigilância da qualidade da água, em articulação com as Secretarias de Saúde dos Estados e do Distrito Federal e com os responsáveis pelo controle de qualidade da água, nos termos da legislação que regulamenta o SUS;

II. estabelecer as referências laboratoriais nacionais e regionais, para dar suporte às ações de maior complexidade na vigilância da qualidade da água para consumo humano;

III. aprovar e registrar as metodologias não contempladas nas referências citadas no artigo 17 deste Anexo;

III. definir diretrizes específicas para o estabelecimento de um plano de amostragem a ser implementado pelos Estados, Distrito Federal ou Municípios, no exercício das atividades de vigilância da qualidade da água, no âmbito do Sistema Único de Saúde - SUS; e

IV. executar ações de vigilância da qualidade da água, de forma complementar, em caráter excepcional, quando constatada, tecnicamente, insuficiência da ação estadual, nos termos da regulamentação do SUS.

Seção II Do Nível Estadual e Distrito Federal

Art. 6º São deveres e obrigações das Secretarias de Saúde dos Estados e do Distrito Federal:

I. promover e acompanhar a vigilância da qualidade da água em sua área de competência, em articulação com o nível municipal e os responsáveis pelo controle de qualidade da água, nos termos da legislação que regulamenta o SUS;

II. garantir, nas atividades de vigilância da qualidade da água, a implementação de um plano de amostragem pelos municípios, observadas as diretrizes específicas a serem elaboradas pela SVS/MS;

III. estabelecer as referências laboratoriais estaduais e do Distrito Federal para dar suporte às ações de vigilância da qualidade da água para consumo humano; e

IV. executar ações de vigilância da qualidade da água, de forma complementar, em caráter excepcional, quando constatada, tecnicamente, insuficiência da ação municipal, nos termos da regulamentação do SUS.

Seção III Do Nível Municipal

Art. 7º São deveres e obrigações das Secretarias Municipais de Saúde:

I. exercer a vigilância da qualidade da água em sua área de competência, em articulação com os responsáveis pelo controle de qualidade da água, de acordo com as diretrizes do SUS;

II. sistematizar e interpretar os dados gerados pelo responsável pela operação do sistema ou solução alternativa de abastecimento de água, assim como, pelos órgãos ambientais e gestores de recursos hídricos, em relação às características da água nos mananciais, sob a perspectiva da vulnerabilidade do abastecimento de água quanto aos riscos à saúde da população;

III. estabelecer as referências laboratoriais municipais para dar suporte às ações de vigilância da qualidade da água para consumo humano;

IV. efetuar, sistemática e permanentemente, avaliação de risco à saúde humana de cada sistema de abastecimento ou solução alternativa, por meio de informações sobre:

- a) a ocupação da bacia contribuinte ao manancial e o histórico das características de suas águas;
- b) as características físicas dos sistemas, práticas operacionais e de controle da qualidade da água;
- c) o histórico da qualidade da água produzida e distribuída; e
- d) a associação entre agravos à saúde e situações de vulnerabilidade do sistema.

V. auditar o controle da qualidade da água produzida e distribuída e as práticas operacionais adotadas;

VI. garantir à população informações sobre a qualidade da água e riscos à saúde associados, nos termos do inciso VI do artigo 9 deste Anexo;

VII. manter registros atualizados sobre as características da água distribuída, sistematizados de forma compreensível à população e disponibilizados para pronto acesso e consulta pública;

VIII. manter mecanismos para recebimento de queixas referentes às características da água e para a adoção das providências pertinentes;

IX. informar ao responsável pelo fornecimento de água para consumo humano sobre anomalias e não conformidades detectadas, exigindo as providências para as correções que se fizerem necessárias;

X. aprovar o plano de amostragem apresentado pelos responsáveis pelo controle da qualidade da água de sistema ou solução alternativa de abastecimento de água, que deve respeitar os planos mínimos de amostragem expressos nas Tabelas 6, 7, 8 e 9;

XI. implementar um plano próprio de amostragem de vigilância da qualidade da água, consoante diretrizes específicas elaboradas pela SVS; e

XII. definir o responsável pelo controle da qualidade da água de solução alternativa.

Seção IV Do Responsável pela Operação de Sistema e/ou Solução Alternativa

Art. 8º Cabe ao(s) responsável(is) pela operação de sistema ou solução alternativa de abastecimento de água, exercer o controle da qualidade da água.

Parágrafo único. Em caso de administração, em regime de concessão ou permissão do sistema de abastecimento de água, é a concessionária ou a permissionária a responsável pelo controle da qualidade da água.

Art. 9º Ao(s) responsável(is) pela operação de sistema de abastecimento de água incumbe:

I. operar e manter sistema de abastecimento de água potável para a população consumidora, em conformidade com as normas técnicas aplicáveis publicadas pela ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas e com outras normas e legislações pertinentes;

II. manter e controlar a qualidade da água produzida e distribuída, por meio de:

- a) controle operacional das unidades de captação, adução, tratamento, reservação e distribuição;
- b) exigência do controle de qualidade, por parte dos fabricantes de produtos químicos utilizados no tratamento da água e de materiais empregados na produção e distribuição que tenham contato com a água;
- c) capacitação e atualização técnica dos profissionais encarregados da operação do sistema e do controle da qualidade da água; e
- d) análises laboratoriais da água, em amostras provenientes das diversas partes que compõem o sistema de abastecimento.

III. manter avaliação sistemática do sistema de abastecimento de água, sob a perspectiva dos riscos à saúde, com base na ocupação da bacia contribuinte ao manancial, no histórico das características de suas águas, nas características físicas do sistema, nas práticas operacionais e na qualidade da água distribuída;

IV. encaminhar à autoridade de saúde pública, para fins de comprovação do atendimento a esta Norma, relatórios mensais com informações sobre o controle da qualidade da água, segundo modelo estabelecido pela referida autoridade;

V. promover, em conjunto com os órgãos ambientais e gestores de recursos hídricos, as ações cabíveis para a proteção do manancial de abastecimento e de sua bacia contribuinte, assim como efetuar controle das características das suas águas, nos termos do artigo 19 deste Anexo, notificando imediatamente a autoridade de saúde pública sempre que houver indícios de risco à saúde ou sempre que amostras coletadas apresentarem resultados em desacordo com os limites ou condições da respectiva classe de enquadramento, conforme definido na legislação específica vigente;

VI. fornecer a todos os consumidores, nos termos do Código de Defesa do Consumidor, informações sobre a qualidade da água distribuída, mediante envio de relatório, dentre outros mecanismos, com periodicidade mínima anual e contendo, no mínimo, as seguintes informações:

- a) descrição dos mananciais de abastecimento, incluindo informações sobre sua proteção, disponibilidade e qualidade da água;
- b) estatística descritiva dos valores de parâmetros de qualidade detectados na água, seu significado, origem e efeitos sobre a saúde; e
- c) ocorrência de não conformidades com o padrão de potabilidade e as medidas corretivas providenciadas.

VII. manter registros atualizados sobre as características da água distribuída, sistematizados de forma compreensível aos consumidores e disponibilizados para pronto acesso e consulta pública;

VIII. comunicar, imediatamente, à autoridade de saúde pública e informar, adequadamente, à população a detecção de qualquer anomalia operacional no sistema ou não conformidade na qualidade da água tratada, identificada como de risco à saúde, adotando-se as medidas previstas no artigo 29 deste Anexo; e

IX. manter mecanismos para recebimento de queixas referentes às características da água e para a adoção das providências pertinentes.

Art. 10. Ao responsável por solução alternativa de abastecimento de água, nos termos do inciso XII do artigo 7 deste Anexo, incumbe:

I. requerer, junto à autoridade de saúde pública, autorização para o fornecimento de água apresentando laudo sobre a análise da água a ser fornecida, incluindo os parâmetros de qualidade previstos nesta Portaria, definidos por critério da referida autoridade;

II. operar e manter solução alternativa que forneça água potável em conformidade com as normas técnicas aplicáveis, publicadas pela ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, e com outras

normas e legislações pertinentes;

III. manter e controlar a qualidade da água produzida e distribuída, por meio de análises laboratoriais, nos termos desta Portaria e, a critério da autoridade de saúde pública, de outras medidas conforme inciso II do artigo anterior;

IV. encaminhar à autoridade de saúde pública, para fins de comprovação, relatórios com informações sobre o controle da qualidade da água, segundo modelo e periodicidade estabelecidos pela referida autoridade, sendo no mínimo trimestral;

V. efetuar controle das características da água da fonte de abastecimento, nos termos do artigo 19 deste Anexo, notificando, imediatamente, à autoridade de saúde pública sempre que houver indícios de risco à saúde ou sempre que amostras coletadas apresentarem resultados em desacordo com os limites ou condições da respectiva classe de enquadramento, conforme definido na legislação específica vigente;

VI. manter registros atualizados sobre as características da água distribuída, sistematizados de forma compreensível aos consumidores e disponibilizados para pronto acesso e consulta pública;

VII. comunicar, imediatamente, à autoridade de saúde pública competente e informar, adequadamente, à população a detecção de qualquer anomalia identificada como de risco à saúde, adotando-se as medidas previstas no artigo 29; e

VIII. manter mecanismos para recebimento de queixas referentes às características da água e para a adoção das providências pertinentes.

CAPÍTULO IV DO PADRÃO DE POTABILIDADE

Art.11. A água potável deve estar em conformidade com o padrão microbiológico conforme Tabela 1, a seguir:

Tabela 1 - Padrão microbiológico de potabilidade da água para consumo humano

PARÂMETRO	VMP ⁽¹⁾
<i>Água para consumo humano</i> ⁽²⁾	
<i>Escherichia coli</i> ou coliformes termotolerantes ⁽³⁾	Ausência em 100ml
<i>Água na saída do tratamento</i>	
Coliformes totais	Ausência em 100ml
<i>Água tratada no sistema de distribuição (reservatórios e rede)</i>	
<i>Escherichia coli</i> ou coliformes termotolerantes ⁽³⁾	Ausência em 100ml
Coliformes totais	Sistemas que analisam 40 ou mais amostras por mês: Ausência em 100ml em 95% das amostras examinadas no mês;

Sistemas que analisam menos de 40 amostras por mês:

Apenas uma amostra poderá apresentar mensalmente resultado positivo em 100ml

NOTAS: (1) Valor Máximo Permitido.

(2) água para consumo humano em toda e qualquer situação, incluindo fontes individuais como poços, minas, nascentes, dentre outras.

(3) a detecção de *Escherichia coli* deve ser preferencialmente adotada.

§1º No controle da qualidade da água, quando forem detectadas amostras com resultado positivo para coliformes totais, mesmo em ensaios presuntivos, novas amostras devem ser coletadas em dias imediatamente sucessivos até que as novas amostras revelem resultado satisfatório.

§2º Nos sistemas de distribuição, a recoleta deve incluir, no mínimo, três amostras simultâneas, sendo uma no mesmo ponto e duas outras localizadas a montante e a jusante.

§3º Amostras com resultados positivos para coliformes totais devem ser analisadas para *Escherichia coli* e, ou, coliformes termotolerantes, devendo, neste caso, ser efetuada a verificação e confirmação dos resultados positivos.

§4º O percentual de amostras com resultado positivo de coliformes totais em relação ao total de amostras coletadas nos sistemas de distribuição deve ser calculado mensalmente, excluindo as amostras extras (recoleta).

§5º O resultado negativo para coliformes totais das amostras extras (recoletas) não anula o resultado originalmente positivo no cálculo dos percentuais de amostras com resultado positivo.

§6º Na proporção de amostras com resultado positivo admitidas mensalmente para coliformes totais no sistema de distribuição, expressa na Tabela 1, não são tolerados resultados positivos que ocorram em recoleta, nos termos do § 1º deste artigo.

§7º Em 20% das amostras mensais para análise de coliformes totais nos sistemas de distribuição, deve ser efetuada a contagem de bactérias heterotróficas e, uma vez excedidas 500 unidades formadoras de colônia (UFC) por ml, devem ser providenciadas imediata recoleta, inspeção local e, se constatada irregularidade, outras providências cabíveis.

§8º Em complementação, recomenda-se a inclusão de pesquisa de organismos patogênicos, com o objetivo de atingir, como meta, um padrão de ausência, dentre outros, de enterovírus, cistos de *Giardia* spp e oocistos de *Cryptosporidium* sp.

§9º Em amostras individuais procedentes de poços, fontes, nascentes e outras formas de abastecimento sem distribuição canalizada, tolera-se a presença de coliformes totais, na ausência de *Escherichia coli* e, ou, coliformes termotolerantes, nesta situação devendo ser investigada a origem da ocorrência, tomadas providências imediatas de caráter corretivo e preventivo e realizada nova análise de coliformes.

Art. 12. Para a garantia da qualidade microbiológica da água, em complementação às exigências relativas aos indicadores microbiológicos, deve ser observado o padrão de turbidez expresso na Tabela 2, abaixo:

Tabela 2 - Padrão de turbidez para água pós-filtração ou pré-desinfecção

TRATAMENTO DA ÁGUA	VMP ⁽¹⁾
Desinfecção (água subterrânea)	1,0 UT ⁽²⁾ em 95% das amostras
Filtração rápida (tratamento completo ou filtração direta)	1,0 UT ⁽²⁾
	2,0 UT ⁽²⁾ em 95% das amostras

Filtração lenta	
-----------------	--

NOTAS: (1) Valor máximo permitido.

(2) Unidade de turbidez.

§ 1º Entre os 5% dos valores permitidos de turbidez superiores aos VMP estabelecidos na Tabela 2, o limite máximo para qualquer amostra pontual deve ser de 5,0 UT, assegurado, simultaneamente, o atendimento ao VMP de 5,0 UT em qualquer ponto da rede no sistema de distribuição.

§ 2º Com vistas a assegurar a adequada eficiência de remoção de enterovírus, cistos de *Giardia* spp e oocistos de *Cryptosporidium* sp., recomenda-se, enfaticamente, que, para a filtração rápida, se estabeleça como meta a obtenção de efluente filtrado com valores de turbidez inferiores a 0,5 UT em 95% dos dados mensais e nunca superiores a 5,0 UT.

§ 3º O atendimento ao percentual de aceitação do limite de turbidez, expresso na Tabela 2, deve ser verificado, mensalmente, com base em amostras no mínimo diárias para desinfecção ou filtração lenta e a cada quatro horas para filtração rápida, preferivelmente, em qualquer caso, no efluente individual de cada unidade de filtração.

Art. 13. Após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg/L, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/L em qualquer ponto da rede de distribuição, recomendando-se que a cloração seja realizada em pH inferior a 8,0 e tempo de contato mínimo de 30 minutos.

Parágrafo único. Admite-se a utilização de outro agente desinfetante ou outra condição de operação do processo de desinfecção, desde que fique demonstrado pelo responsável pelo sistema de tratamento uma eficiência de inativação microbiológica equivalente à obtida com a condição definida neste artigo.

Art.14. A água potável deve estar em conformidade com o padrão de substâncias químicas que representam risco para a saúde expresso na Tabela 3, a seguir:

Tabela 3 - Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde

PARAMETRO	UNIDADE	VMP ⁽¹⁾
INORGÂNICAS		
Antimônio	mg/L	0,005
Arsênio	mg/L	0,01
Bário	mg/L	0,7
Cádmio	mg/L	0,005
Cianeto	mg/L	0,07
Chumbo	mg/L	0,01
Cobre	mg/L	2
Cromo	mg/L	0,05
Fluoreto ⁽²⁾	mg/L	1,5
Mercurio	mg/L	0,001
Nitrato (como N)	mg/L	10
Nitrito (como N)	mg/L	1
Selênio	mg/L	0,01
ORGÂNICAS		

Acrilamida	µg/L	0,5
Benzeno	µg/L	5
Benzo[a]pireno	µg/L	0,7
Cloreto de Vinila	µg/L	5
1,2 Dicloroetano	µg/L	10
1,1 Dicloroetano	µg/L	30
Diclorometano	µg/L	20
Estireno	µg/L	20
Tetracloroeto de Carbono	µg/L	2
Tetracloroetano	µg/L	40
Triclorobenzenos	µg/L	20
Tricloroetano	µg/L	70
AGROTÓXICOS		
Alaclor	µg/L	20,0
Aldrin e Dieldrin	µg/L	0,03
Atrazina	µg/L	2
Bentazona	µg/L	300
Clordano (isômeros)	µg/L	0,2
2,4 D	µg/L	30
DDT (isômeros)	µg/L	2
Endossulfan	µg/L	20
Endrin	µg/L	0,6
Glifosato	µg/L	500
Heptacloro e Heptacloro epóxido	µg/L	0,03
Hexaclorobenzeno	µg/L	1
Lindano (γ-BHC)	µg/L	2
Metolacloro	µg/L	10
Metoxicloro	µg/L	20
Molinato	µg/L	6
Pendimetalina	µg/L	20
Pentaclorofenol	µg/L	9
Permetrina	µg/L	20
Propanil	µg/L	20
Simazina	µg/L	2
Trifluralina	µg/L	20
CIANOTOXINAS		
Microcistinas ⁽³⁾	µg/L	1,0
DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECÇÃO		
Bromato	mg/L	0,025
Clorito	mg/L	0,2
Cloro livre ⁽⁴⁾	mg/L	5
Monocloramina	mg/L	3
2,4,6 Triclorofenol	mg/L	0,2
Trihalometanos Total	mg/L	0,1

NOTAS: (1) Valor Máximo Permitido.

(2) Os valores recomendados para a concentração de ion fluoreto devem observar à legislação específica vigente relativa à fluoretação da água, em qualquer caso devendo ser respeitado o VMP desta Tabela.

(3) É aceitável a concentração de até 10 µg/L de microcistinas em até 3 (três) amostras, consecutivas ou não, nas análises realizadas nos últimos 12 (doze) meses.

(4) Análise exigida de acordo com o desinfetante utilizado.

§ 1º Recomenda-se que as análises para cianotoxinas incluam a determinação de cilindrospermopsina e saxitoxinas (STX), observando, respectivamente, os valores limites de 15,0 µg/L e 3,0 µg/L de equivalentes STX/L.

§ 2º Para avaliar a presença dos inseticidas organofosforados e carbamatos na água, recomenda-se a determinação da atividade da enzima acetilcolinesterase, observando os limites máximos de 15% ou 20% de inibição enzimática, quando a enzima utilizada for proveniente de insetos ou mamíferos, respectivamente.

			5	10.000 hab.	50.000 hab.)
CRL ⁽¹⁾	Superficial	1	(Conforme § 3º do artigo 18).		
	Subterrâneo	1			
Fluoreto	Superficial ou Subterrâneo	1	5	1 para cada 10.000 hab.	20 + (1 para cada 50.000 hab.)
Cianotoxinas	Superficial	1 (Cf. § 5º do art.18)	-	-	-
Trihalometanos	Superficial	1	1 ⁽²⁾	4 ⁽²⁾	4 ⁽²⁾
	Subterrâneo	-	1 ⁽²⁾	1 ⁽²⁾	1 ⁽²⁾
Demais parâmetros ⁽³⁾	Superficial ou Subterrâneo	1	1 ⁽⁴⁾	1 ⁽⁴⁾	1 ⁽⁴⁾

NOTAS: (1) Cloro residual livre.

(2) As amostras devem ser coletadas, preferencialmente, em pontos de maior tempo de detenção da água no sistema de distribuição.

(3) Apenas será exigida obrigatoriedade de investigação dos parâmetros radioativos quando da evidência de causas de radiação natural ou artificial.

(4) Dispensada análise na rede de distribuição quando o parâmetro não for detectado na saída do tratamento e, ou, no manancial, à exceção de substâncias que potencialmente possam ser introduzidas no sistema ao longo da distribuição.

Tabela 7 - Frequência mínima de amostragem para o controle da qualidade da água de sistema de abastecimento, para fins de análises físicas, químicas e de radioatividade, em função do ponto de amostragem, da população abastecida e do tipo de manancial.

PARÂMETRO	TIPO DE MANANCIAL	SAÍDA DO TRATAMENTO (FREQUÊNCIA POR UNIDADE DE TRATAMENTO)	SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO (RSERVATÓRIOS E REDE)		
			População abastecida		
			<50.000 hab.	50.000 a 250.000 hab.	> 250.000 hab.
Cor, Turbidez, pH, Fluoreto	Superficial	A cada 2 horas	Mensal	Mensal	Mensal
	Subterrâneo	Diária			
CRL ⁽¹⁾	Superficial	A cada 2 horas	(Conforme § 3º do artigo 18).		
	Subterrâneo	Diária			
Cianotoxinas	Superficial	Semanal (Cf. § 5º do art. 18)	-	-	-
Trihalometanos	Superficial	Trimestral	Trimestral	Trimestral	Trimestral
	Subterrâneo	-		Semestral	Semestral

			Anual		
Demais parâmetros ⁽²⁾	Superficial ou Subterrâneo	Semestral	Semestral ⁽³⁾	Semestral ⁽³⁾	Semestral ⁽³⁾

NOTAS: (1) Cloro residual livre.

(2) Apenas será exigida obrigatoriedade de investigação dos parâmetros radioativos quando da evidência de causas de radiação natural ou artificial.

(3) Dispensada análise na rede de distribuição quando o parâmetro não for detectado na saída do tratamento e, ou, no manancial, à exceção de substâncias que potencialmente possam ser introduzidas no sistema ao longo da distribuição.

Tabela 8 - Número mínimo de amostras mensais para o controle da qualidade da água de sistema de abastecimento, para fins de análises microbiológicas, em função da população abastecida.

PARÂMETRO	SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO (RESERVATÓRIOS E REDE)			
	População abastecida			
	< 5.000 hab.	5.000 a 20.000 hab.	20.000 a 250.000 hab.	> 250.000 hab.
Coliformes totais	10	1 para cada 500 hab.	30 + (1 para cada 2.000 hab.)	105 + (1 para cada 5.000 hab.) Máximo de 1.000

NOTA: na saída de cada unidade de tratamento devem ser coletadas, no mínimo, 2 (duas) amostras semanais, recomendando-se a coleta de, pelo menos, 4 (quatro) amostras semanais.

Tabela 9 - Número mínimo de amostras e frequência mínima de amostragem para o controle da qualidade da água de solução alternativa, para fins de análises físicas, químicas e microbiológicas, em função do tipo de manancial e do ponto de amostragem.

PARÂMETRO	TIPO DE MANANCIAL	SAÍDA DO TRATAMENTO (para água canalizada)	NÚMERO DE AMOSTRAS RETIRADAS NO PONTO DE CONSUMO ⁽¹⁾ (para cada 500 hab.)	FREQÜÊNCIA DE AMOSTRAGEM
Cor, turbidez, pH e coliformes totais ⁽²⁾	Superficial	1	1	Semanal
	Subterrâneo	1	1	Mensal
CRL ^{(2) (3)}	Superficial ou Subterrâneo	1	1	Diário

NOTAS: (1) Devem ser retiradas amostras em, no mínimo, 3 pontos de consumo de água.

(2) Para veículos transportadores de água para consumo humano, deve ser realizada 1 (uma) análise de CRL em cada carga e 1 (uma) análise, na fonte de fornecimento, de cor, turbidez, PH e coliformes totais com frequência mensal, ou outra amostragem determinada pela autoridade de saúde pública.

(3) Cloro residual livre.

§ 1º A amostragem deve obedecer aos seguintes requisitos:

I. distribuição uniforme das coletas ao longo do período; e

II. representatividade dos pontos de coleta no sistema de distribuição (reservatórios e rede).

combinando critérios de abrangência espacial e pontos estratégicos, entendidos como aqueles próximos a grande circulação de pessoas (terminais rodoviários, terminais ferroviários, etc.) ou edifícios que alberguem grupos populacionais de risco (hospitais, creches, asilos, etc.), aqueles localizados em trechos vulneráveis do sistema de distribuição (pontas de rede, pontos de queda de pressão, locais afetados por manobras, sujeitos à intermitência de abastecimento, reservatórios, etc.) e locais com sistemáticas notificações de agravos à saúde tendo como possíveis causas agentes de veiculação hídrica.

§ 2º No número mínimo de amostras coletadas na rede de distribuição, previsto na Tabela 8, não se incluem as amostras extras (recoletas).

§ 3º Em todas as amostras coletadas para análises microbiológicas deve ser efetuada, no momento da coleta, medição de cloro residual livre ou de outro composto residual ativo, caso o agente desinfetante utilizado não seja o cloro.

§ 4º Para uma melhor avaliação da qualidade da água distribuída, recomenda-se que, em todas as amostras referidas no § 3º deste artigo, seja efetuada a determinação de turbidez.

§ 5º Sempre que o número de cianobactérias na água do manancial, no ponto de captação, exceder 20.000 células/ml ($2\text{mm}^3/\text{L}$ de biovolume), durante o monitoramento que trata o § 1º do artigo 19, será exigida a análise semanal de cianotoxinas na água na saída do tratamento e nas entradas (hidrômetros) das clínicas de hemodiálise e indústrias de injetáveis, sendo que esta análise pode ser dispensada quando não houver comprovação de toxicidade na água bruta por meio da realização semanal de bioensaios em camundongos.

Art. 19. Os responsáveis pelo controle da qualidade da água de sistemas e de soluções alternativas de abastecimento supridos por manancial superficial devem coletar amostras semestrais da água bruta, junto do ponto de captação, para análise de acordo com os parâmetros exigidos na legislação vigente de classificação e enquadramento de águas superficiais, avaliando a compatibilidade entre as características da água bruta e o tipo de tratamento existente.

§ 1º O monitoramento de cianobactérias na água do manancial, no ponto de captação, deve obedecer frequência mensal, quando o número de cianobactérias não exceder 10.000 células/ml (ou $1\text{mm}^3/\text{L}$ de biovolume), e semanal, quando o número de cianobactérias exceder este valor.

§ 2º É vedado o uso de algicidas para o controle do crescimento de cianobactérias ou qualquer intervenção no manancial que provoque a lise das células desses microrganismos, quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 células/ml (ou $2\text{mm}^3/\text{L}$ de biovolume), sob pena de comprometimento da avaliação de riscos à saúde associados às cianotoxinas.

Art. 20. A autoridade de saúde pública, no exercício das atividades de vigilância da qualidade da água, deve implementar um plano próprio de amostragem, consoante diretrizes específicas elaboradas no âmbito do Sistema Único de Saúde - SUS.

CAPÍTULO VI DAS EXIGÊNCIAS APLICÁVEIS AOS SISTEMAS E SOLUÇÕES ALTERNATIVAS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA

Art. 21. O sistema de abastecimento de água deve contar com responsável técnico, profissionalmente habilitado.

Art. 22. Toda água fornecida coletivamente deve ser submetida a processo de desinfecção, concebido e operado de forma a garantir o atendimento ao padrão microbiológico desta Norma.

Art. 23. Toda água para consumo humano suprida por manancial superficial e distribuída por meio de canalização deve incluir tratamento por filtração.

Art. 24. Em todos os momentos e em toda sua extensão, a rede de distribuição de água deve ser operada com pressão superior à atmosférica.

§ 1º Caso esta situação não seja observada, fica o responsável pela operação do serviço de

abastecimento de água obrigado a notificar a autoridade de saúde pública e informar à população, identificando períodos e locais de ocorrência de pressão inferior à atmosférica.

§ 2º Excepcionalmente, caso o serviço de abastecimento de água necessite realizar programa de manobras na rede de distribuição, que possa submeter trechos a pressão inferior à atmosférica, o referido programa deve ser previamente comunicado à autoridade de saúde pública.

Art. 25. O responsável pelo fornecimento de água por meio de veículos deve:

I. garantir o uso exclusivo do veículo para este fim;

II. manter registro com dados atualizados sobre o fornecedor e, ou, sobre a fonte de água; e

III. manter registro atualizado das análises de controle da qualidade da água.

§ 1º A água fornecida para consumo humano por meio de veículos deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg/L.

§ 2º O veículo utilizado para fornecimento de água deve conter, de forma visível, em sua carroceria, a inscrição: “ÁGUA POTÁVEL”.

CAPÍTULO VII DAS PENALIDADES

Art. 26. Serão aplicadas as sanções administrativas cabíveis, aos responsáveis pela operação dos sistemas ou soluções alternativas de abastecimento de água, que não observarem as determinações constantes desta Portaria.

Art. 27. As Secretarias de Saúde dos Estados, do Distrito Federal e dos municípios estarão sujeitas a suspensão de repasse de recursos do Ministério da Saúde e órgãos ligados, diante da inobservância do contido nesta Portaria.

Art. 28. Cabe ao Ministério da Saúde, por intermédio da SVS/MS, e às autoridades de saúde pública dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios, representadas pelas respectivas Secretarias de Saúde ou órgãos equivalentes, fazer observar o fiel cumprimento desta Norma, nos termos da legislação que regulamenta o Sistema Único de Saúde – SUS.

CAPÍTULO VIII DAS DISPOSIÇÕES FINAIS

Art. 29. Sempre que forem identificadas situações de risco à saúde, o responsável pela operação do sistema ou solução alternativa de abastecimento de água e as autoridades de saúde pública devem estabelecer entendimentos para a elaboração de um plano de ação e tomada das medidas cabíveis, incluindo a eficaz comunicação à população, sem prejuízo das providências imediatas para a correção da anormalidade.

Art. 30. O responsável pela operação do sistema ou solução alternativa de abastecimento de água pode solicitar à autoridade de saúde pública a alteração na frequência mínima de amostragem de determinados parâmetros estabelecidos nesta Norma.

Parágrafo único. Após avaliação criteriosa, fundamentada em inspeções sanitárias e, ou, em histórico mínimo de dois anos do controle e da vigilância da qualidade da água, a autoridade de saúde pública decidirá quanto ao deferimento da solicitação, mediante emissão de documento específico.

Art. 31. Em função de características não conformes com o padrão de potabilidade da água ou de outros fatores de risco, a autoridade de saúde pública competente, com fundamento em relatório técnico, determinará ao responsável pela operação do sistema ou solução alternativa de abastecimento de água que amplie o número mínimo de amostras, aumente a frequência de amostragem ou realize análises laboratoriais de parâmetros adicionais ao estabelecido na presente Norma.

Art. 32. Quando não existir na estrutura administrativa do estado a unidade da Secretaria de Saúde, os deveres e responsabilidades previstos no artigo 6º deste Anexo serão cumpridos pelo órgão equivalente.