

O PAPEL DO OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Fabrizia Henriques Bonates, Marcio Antonio da Silva Pimentel, Priscila Correia Fernandes, Liana Kalczuk e Argemiro Soares da Silva Sobrinho
 Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos/SP – Brasil

Resumo – Em caso de mobilização militar, a disponibilização de água é imprescindível para a sobrevivência da tropa e funcionamento do hospital de campanha. O ozônio apresenta um importante papel no tratamento de água, atuando no controle de sabor e odor, redução de cor, oxidação de compostos e desinfecção da água. O objetivo deste trabalho é investigar as modificações físico-químicas e biológicas da água bruta, coletada de quatro locais distintos, visando entender o mecanismo de ozonização em águas com características diferentes. Os resultados sugerem a presença de caminhos oxidativos diversos, com melhor eficiência de tratamento observado na amostra extraída da Lagoa do DCTA. As demais amostras apresentaram menor efetividade na ação do ozônio, possivelmente por apresentarem perfil oxidativo indireto, com maior destruição de ozônio, ocasionada possivelmente pela presença de amônia ou nitrato nos mananciais. Há necessidade de caracterização inicial dos mananciais, para que sejam confirmadas as hipóteses apresentadas e esclarecidas as reações de ozonização da água.

Palavras-Chave – ozonização, hospital de campanha, tratamento de água.

I. INTRODUÇÃO

Após a ativação do Hospital de Campanha (HCAMP), em caso de mobilização militar em situação de treinamento ou emprego real, a preocupação inicial é a identificação de fontes de água, necessárias para a subsistência, manutenção da tropa e funcionamento do hospital [1]. Para o aproveitamento humano, a água deve estar livre de contaminações biológicas, químicas e físicas [2].

A. Ozonização no tratamento de água

A ozonização foi incorporada ao tratamento de água no início do século XX, com a finalidade de substituir o cloro na desinfecção de águas de origem subterrânea, pois estas apresentavam um baixo teor de carbono orgânico dissolvido (DOC) e alta alcalinidade [3].

Esta substituição foi necessária após a identificação da formação de substâncias carcinogênicas, como trihalometanos e bromofenóis com a utilização da cloração no tratamento de água [4]-[6].

O ozônio (O_3) também passou a ser usado, em baixas dosagens, para o controle de sabor e odor e para a redução de cor da água, ocasionada pela quebra das ligações duplas carbono-carbono de compostos orgânicos de cadeia longa [7].

Com a descoberta dos subprodutos de desinfecção (DBP), houve necessidade de modificação do tratamento de água

com ozônio, que inicialmente baseava-se no Processo de Mülheim, ou seja, uma ozonização intermediária (em substituição à cloração), seguida por filtração biológica com carvão ativado [3].

B. Decomposição do ozônio em meio aquoso

Quando o O_3 é aplicado em solução aquosa, pode reagir por dois mecanismos diferentes, que competem entre si pela oxidação dos substratos: a oxidação direta, que é a ação direta do ozônio molecular ou oxidação indireta, que consiste na oxidação do substrato por meio de radicais hidroxila (Fig. 1). [8] [9].

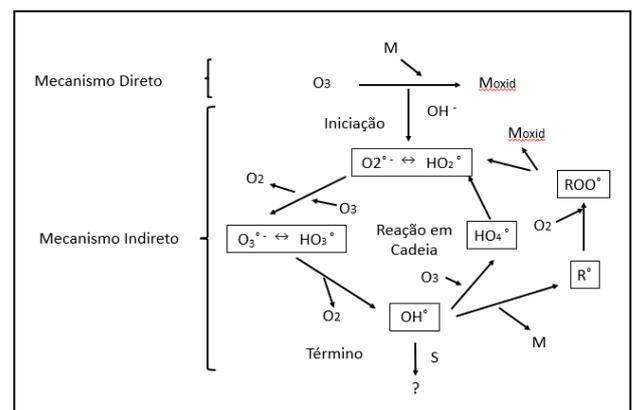


Fig. 1. Mecanismos de Reação do Ozônio em Solução Aquosa. Adaptado de Gottschalk *et al.*, 2009.

A reação indireta é um mecanismo que apresenta uma ação mais rápida do que a reação direta, porém normalmente a concentração dos radicais hidroxila no processo de oxidação é relativamente baixa [8].

Durante o tratamento de água, esses dois mecanismos podem ocorrer, variando de acordo com a qualidade do manancial (sua composição inicial) e a presença de espécies iniciadoras, inibidoras e promotoras, participantes do processo de reação em cadeia. A desinfecção ocorre por reação direta, enquanto a oxidação ocorre pelas duas vias [10].

Em pH mais baixo, predomina a oxidação direta, enquanto um valor de pH mais elevado propicia a produção de radicais hidroxila, favorecendo a ação de processo oxidativo avançado (POA). A decomposição do ozônio e de outras espécies oxidantes é facilitada pelos radicais OH , aumentando o pH da amostra. A ação do Ozônio como POA

é mais eficiente para promover a completa mineralização dos compostos orgânicos poluentes [11].

A reação indireta é um mecanismo complexo e sua primeira etapa consiste no rápido decaimento do ozônio, acelerado por diferentes iniciadores. Muitas substâncias podem atuar como iniciadores, promotores ou inibidores da reação em cadeia, tais como o ácido húmico [11].

Os íons bicarbonato e carbonato, presentes no manancial, conferem alcalinidade à água e podem consumir os radicais hidroxila e, conseqüentemente, diminuir a velocidade de decomposição do ozônio. Em pH 8, a ação dos íons carbonato e bicarbonato não é muito significativa, podendo ocorrer a oxidação dos compostos presentes, aumentando a biodegradabilidade da amostra. Este valor de pH também favorece melhores resultados no tratamento, pois é o pH inicial dos processos anaeróbios [12].

O bicarbonato e o carbonato inibem os radicais hidroxila nos sistemas naturais e podem aumentar a meia vida do ozônio, ao serem aplicados após a ozonização da água. [11].

O mecanismo de oxidação direta atinge altas taxas de remoção de compostos orgânicos presentes no manancial, entretanto, não ocorre a mineralização completa, nem a oxidação dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , podendo levar tanto à formação de aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos [13], quanto à formação de subprodutos tóxicos, de acordo com a qualidade da água bruta [12].

Em se tratando da via indireta, o mecanismo em cadeia divide-se em três etapas: iniciação, propagação da reação em cadeia e terminação. A primeira etapa consiste no decaimento do ozônio, que é acelerado por iniciadores e leva à formação de oxidantes secundários, que agem seletivamente nas moléculas-alvo [9].

O caminho radicalar é complexo e influenciado por muitas substâncias, tais como o ácido húmico, o fosfato, bicarbonato e carbonato, que podem iniciar, promover ou inibir a reação em cadeia [9]. O fosfato, que reage lentamente com radical hidroxila, pode atuar como um inibidor eficiente da reação [10].

II. MATERIAIS E MÉTODOS

A. Montagem do experimento

Utilizou-se um gerador de ozônio construído no Laboratório de Plasmas e Processos do ITA, baseado em descarga corona AC, com concentração máxima de 73 g/m³, para tratamento da água bruta coletada de 04 diferentes mananciais (Tabela I).

O gerador de ozônio foi alimentado por oxigênio com pureza de aproximadamente 95% e fluxo de 2 L/min, produzido por um gerador de oxigênio medicinal (marca RESPITRONICS, modelo MILLENIUM M10).

O gerador foi acoplado a uma torre ozonizadora (marca OZONE & LIFE), composta por uma coluna de vidro com pedra porosa, contendo 700 mL de amostra de cada água (Fig. 2).

O gás de saída fluiu continuamente através do volume da câmara, sendo coletado em um orifício localizado na outra

extremidade e levado para um filtro destruidor de ozônio (linha de Ozônio).

B. Metodologia aplicada

A concentração de O_3 foi fixada em 70 g/m³ e o ozônio foi aplicado por 60 minutos em cada amostra, visando verificar o efeito do O_3 em cada tipo de água. Para o experimento, foram analisadas amostras de água coletada de quatro mananciais diferentes (Tabela I). Foram retiradas 06 alíquotas de aproximadamente 50mL de cada tipo de água, com uma amostra antes da ozonização (amostra controle) e cinco amostras correspondentes a 05, 15, 30, 45 e 60 minutos de tratamento com ozônio. A temperatura de cada amostra foi medida, imediatamente após a remoção da alíquota de 50mL da coluna de ozonização, tendo variado entre 16°C e 19,5°C, e os experimentos foram realizados em temperatura ambiente mantida em 20°C.

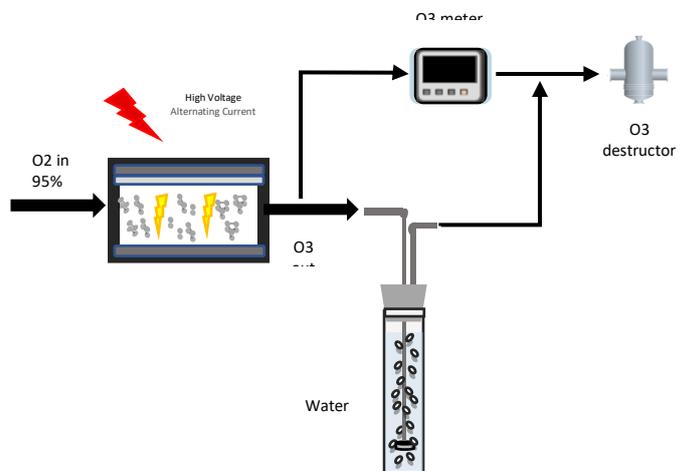


Fig. 2. Aparato Experimental Utilizado para a Ozonização da Água.

TABELA I. MANANCIAIS UTILIZADOS NO EXPERIMENTO

Legenda	Manancial	Coordenadas Geográficas
DLK	Lagoa do DCTA	23°12'26.2"S 45°52'29.8"W
JLK	Lagoa Jabaquara – Parque Interlagos	23°16'23.3"S 45°51'50.9"W
PRV	Rio Paraíba	23°16'40.1"S 45°58'42.0"W
VRV	Rio Vidoca – Água Bruta ETA DCTA	23°13'41.8"S 45°52'17.2"W

Para caracterização físico-química das amostras, foi utilizado um medidor multiparamétrico de água (marca MULTIFUNCTION, modelo EZ-9909SP), que permitiu a realização de medidas de pH, temperatura, condutividade elétrica (EC) e sólidos totais dissolvidos em água (TDS), e um pHmetro de bancada (marca KASVI, modelo K39-2014B), utilizado para medir o potencial de oxirredução (ORP). As amostras de água controle e tratadas foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (marca THERMO SCIENTIFIC, modelo EVOLUTION 220), visando investigar a presença de modificações químicas na água, logo após seu tratamento e, para isto, 2 mL de água de cada amostra foram colocados em uma cubeta de quartzo e esta foi

analisada em um range de comprimento de onda de 190 nm a 1100 nm. De acordo com os respectivos manuais, os equipamentos apresentam as seguintes variações de precisão na leitura: TDS ($\pm 2\%$), pH ($\pm 0,5$ pH), EC ($\pm 2\%$), ORP (1 mV), e UV-vis ($\pm 0,8$ nm).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados sugerem que as amostras seguiram caminhos oxidativos distintos, com os melhores resultados de tratamento encontrados na amostra DLK (Fig. 3 e 4), pela diminuição dos valores de TDS e EC, além do aumento do valor de ORP (Fig. 7), evidenciando possivelmente uma maior oxidação dos compostos existentes na água.

De acordo com [9], há uma severa redução do rendimento da reação na presença de substâncias orgânicas e ácidos húmicos, provavelmente como resultado do consumo do ozônio pelos compostos orgânicos.

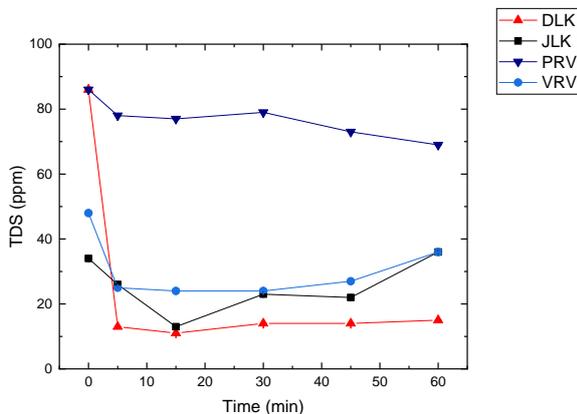


Fig. 3. Resultados das análises de TDS das amostras.

Com isso, supõe-se que exista uma maior concentrações desses compostos nas amostras JLK, PRV e VRV, pois a análise espectrométrica das amostras revelou menor absorbância na região de 260nm, comprimento de onda na qual há uma evidência da presença de ozônio, além de uma menor redução de TDS e EC das amostras (Fig. 3 e 4).

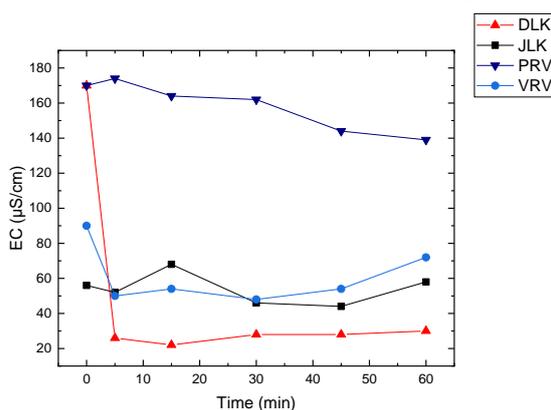


Fig. 4. Resultados das análises de EC das amostras.

Substâncias húmicas aromáticas são a principal fonte de carbono orgânico dissolvido (DOC) em águas naturais e absorvem luz na região UV do espectro eletromagnético, no

comprimento de onda de aproximadamente 254nm (Fig. 5) [14].

Os resultados das amostras de JLK, PRV e VRV sugerem ainda a presença de amônia, composto dificilmente oxidado na presença de substâncias orgânicas, pois a reação de oxidação compostos orgânicos e o ozônio é muito mais rápida do que a reação deste com a amônia. Verifica-se ainda, que valores de pH 7 e 9, favorecem o aumento da concentração de amônia livre [15].

A alteração dos valores de pH afeta as concentrações de OH e O₃, devido a modificações induzidas pelo pH na matéria orgânica dissolvida (DOM) e na decomposição de O₃ promovida por hidróxido. Em reação indireta, ocorrem taxas mais altas de depleção de O₃, por sua decomposição iniciada por hidróxidos.

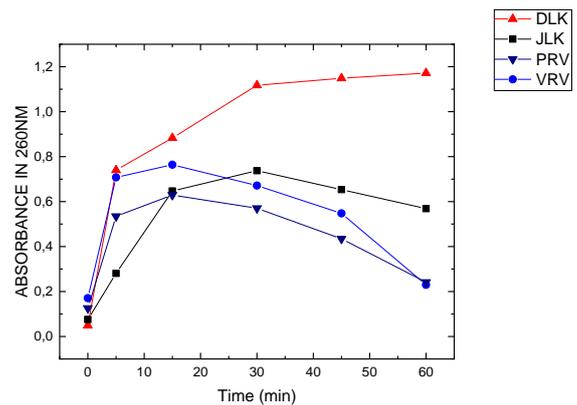


Fig. 5. Absorbância no comprimento de onda de 260nm.

À medida em que o pH aumenta, também ocorre o crescimento das taxas de reação do O₃ com a DOM e as reações adicionais radiculares, que ocorrem na presença de intermediários como HO_3^- e O_3^{*-} . Além disso, o aumento dos valores de pH também incrementaria a taxa de consumo de ozônio [10].

Quando o manancial possui nitrato disponível, este pode ser convertido em nitrogênio gasoso que, após consumido, passa a favorecer a prevalência de processos em condições anaeróbicas. Nestes processos, ocorre a redução de sulfatos em sulfetos e a conversão do CO₂ em metano [16].

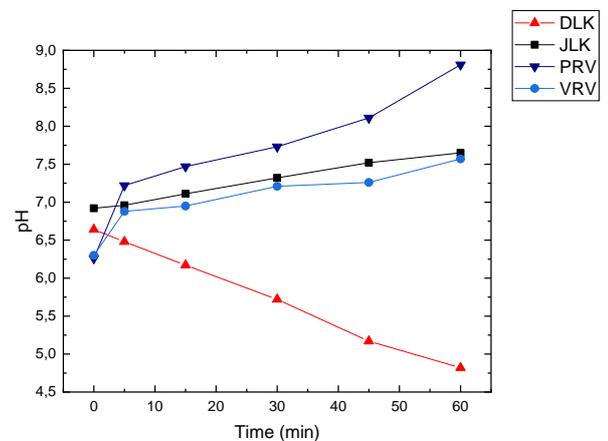


Fig. 6. Alterações de pH evidenciadas nos experimentos.

Neste trabalho, a amostra DLK apresentou um perfil atípico de redução de pH a partir da ozonização, fato que pode ser atribuído a uma reação anaeróbica, com formação de ácidos orgânicos, tais como o ácido acético, e maior efetividade da reação direta de decomposição do ozônio. As amostras JLK, PRV e VRV, por sua vez, parecem ter seguido um caminho oxidativo indireto, com maior destruição de ozônio ocasionada por meio da reação dos radicais hidroxila com a matéria orgânica dissolvida (Fig. 5-8).

Um segunda hipótese para o aumento do pH nas amostras JLK, PRV e VRV pode ser relacionada com a amonificação da água (1):

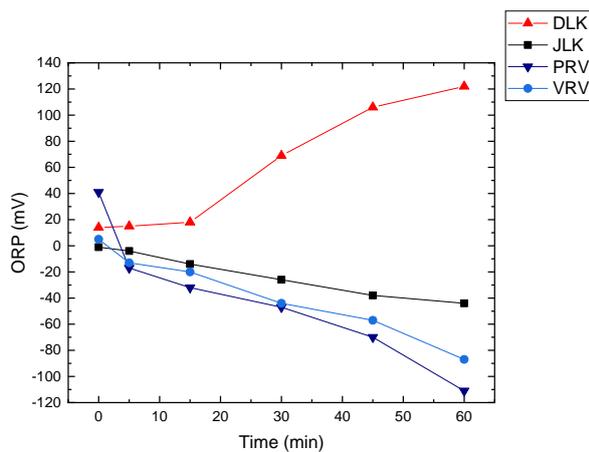


Fig. 7. Resultados das medidas de ORP das amostras.

A presença de íons bicarbonato e carbonato também poderia explicar a possibilidade de reação direta e a longa permanência do ozônio encontradas na amostra DLK.

Pelo tipo de reação encontrada, acredita-se que houve oxidação e desinfecção na amostra DLK e apenas oxidação nas demais amostras [10].

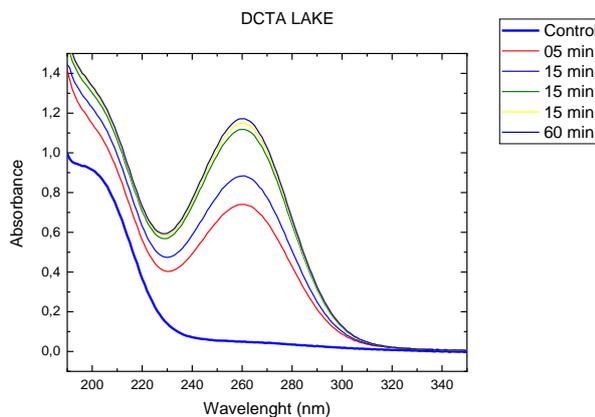


Fig. 8. Análise Espectrofotométrica em DLK, na região UV do espectro.

Os resultados referentes ao potencial de oxirredução das amostras demonstram aumento dos valores apenas nas amostras DLK, indicando a presença de mais substâncias oxidantes, no processo, enquanto os valores de ORP encontrados nas demais amostras sugerem a maior presença de compostos redutores. [17]. Isto corrobora também os maiores picos de absorvância no comprimento de onda de 260 nm (Fig. 8) encontrados na ozonização da água da Lagoa do DCTA, haja vista que este resultado demonstra o aumento da concentração de ozônio na água, que pode ser avaliada quantitativamente por espectrofotometria no comprimento de onda de 260nm [18].

Os maiores valores de ORP podem também indicar a presença de sais metálicos na água [19], porém nestes casos, não houve evidência destes componentes nas análises por espectrofotometria.

Resultados de pH mais alto demonstram valores de ORP negativo, como foi evidenciado nas amostras JLK, PRV e VRV.

As reações redox preponderantes em água bruta são a oxidação da matéria orgânica e as seguintes reações de redução: redução do oxigênio em água, nitrato para nitrogênio elementar N_2 , Mn (III, IV) para Mn (II), Fe (III) para Fe (II), sulfato em sulfeto e CO_2 em metano [19].

II. OBSERVAÇÕES FINAIS

Os processos discutidos neste trabalho ainda não estão completamente consolidados, pois a variação entre os mecanismos de atuação do ozônio é resultado das características iniciais do manancial adotado, pela presença de espécies iniciadoras, inibidoras e promotoras, participantes do processo de reação em cadeia [9] [10].

Para uma melhor elucidação do tema, há necessidade de caracterização inicial dos mananciais, além da análise da presença de algumas substâncias após o tratamento das amostras, tais como amônia, bicarbonato e carbonato, para que sejam confirmadas as hipóteses apresentadas e esclarecidas as reações participantes do processo de ozonização da água.

REFERÊNCIAS

- [1] BRASIL. Ministério da Defesa. Estado-Maior das Forças Armadas. "Doutrina de Operações Conjuntas – MD30-M-01/Volumes 1 e 2". Brasília, DF, 2020.
- [2] Li, P.; Wu, J." Drinking Water Quality and Public Health". Exposure and Health, v. 11, n. 2, p. 73–79, 2019.
- [3] Von Sonntag, C; Von Gunten, U. "Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment": From Basic Principles to Applications. London: IWA Publishing, 2012. 306 p. ISBN 9781780400839.
- [4] Mazhar, M. A. et al. "Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water – A review". Journal of Cleaner Production Elsevier Ltd, 10 nov. 2020.
- [5] Sorlini, S.; Collivignarelli, C. "Trihalomethane formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten

- Italian natural waters". *Desalination*, v. 176, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 103–111, 2005.
- [6] Kruthof, J. C.; Masschelein, W. J. "State-of-the-art of the application of ozonation in BENELUX drinking water treatment". *Ozone: Science and Engineering*, v. 21, n. 2, p. 139–152, 1999.
- [7] Simcoe, W. D. "Potsdam, new york water treatment plant a case history". *Ozone: Science & Engineering*, v. 5, n. 1, p. 51–59, 1983.
- [8] Hoigné, J.; Bader, H. "Characterization Of Water Quality Criteria for Ozonation Processes. Part II: Lifetime of Added Ozone". *Ozone: Science & Engineering*, v. 16, n. June 2013, p. 121–134, 1994.
- [9] Langlais, B.; Reckhow, D. A.; Brink, D. R. "Ozone in Water Treatment: Application and Engineering". Paris: Lewis Publisher, 2019.
- [10] Di Bernardo, L.; Dantas, A. D.B. "Métodos e técnicas de tratamento de água". *Engenharia Sanitária e Ambiental* 11 (2006): 107-107.
- [11] Gottschalk, C.; Libra, J.A.; Saupe, A. "Ozonation of water and wastewater: A practical guide to understanding ozone and its applications". John Wiley & Sons, 2009.
- [12] Muñoz, F.; Von Sonntag, C. "Determination of fast ozone reactions in aqueous solution by competition kinetics." *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 4 (2000): 661-664.
- [13] Mahmoud, A.; Freire, R. S. "Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas". *Quim. Nova*. 2000.
- [14] Guo, Y.; Zhan, J.; Yu, G.; Wang, Y. "Evaluation of the concentration and contribution of superoxide radical for micropollutant abatement during ozonation". *Water Research*, v. 194, p. 116927, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2021.116927>.
- [15] Wei, C. et al. "Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application". *Reviews in Chemical Engineering*, v. 33, n. 1, p. 49–89, 1 jan. 2017
- [16] Von Sperling, M. "Basic Principles of Wastewater Treatment". Nova Delhi: IWA Publishing, 2007. 210 p.
- [17] Prasad, A. N. et al. "Smart water quality monitoring system". 2nd Asia-Pacific World Congress on Computer Science and Engineering, APWC on CSE 2015, 2016.
- [18] Manasfi, t. Ozonation in drinking water treatment: an overview of general and practical aspects, mechanisms, kinetics, and byproduct formation. In: *comprehensive analytical chemistry*. [s.l.] Elsevier b.v., 2021. V. 92p. 85–111.
- [19] Račys, V.; Kliučininkas, L.; Jankūnaitė, D.; Albrektienė, R. "Application of ORP for the Evaluation of Water Contamination". *Linnaeus Eco-Tech*, [S.L.], p. 1082-1089, 29 ago. 2017. Linnaeus University. <http://dx.doi.org/10.15626/eco-tech.2010.114>.
- [20] Von Sonntag, C.; Von Gunten, U. "Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications". London: IWA Publishing, 2012.
- [21] Dezotti, M. "Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos". *UFOP*. Vol. 5. Ed. Epaper, 2008, 360p.
- [22] Rebouças, S.; Scarpel, R. A.; Belderrain, M. C. N. "Structuring the resource allocation in response natural disaster phase using the Value-Focused Thinking (VFT)." *Aplicações Operacionais em Áreas de Defesa*, [S.L.], v. 22, p. 35-41, 30 set. 2021. Instituto de Aplicações Operacionais. <http://dx.doi.org/10.55972/spectrum.v22i1.166>.
- [23] Dantas, J. P. A.; Silvestre, C. A. M. "Modelo de simulação aplicado às missões de transporte na região amazônica", *Spectrum*, vol. 21, nº 1, p. 10–15, jul. 2020.