

REMOÇÃO DE ARSÉNIO EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

Pedro D. Rodrigues Cunha

Licenciatura em Engenheiro Civil pela Escola de Engenharia da Universidade do Minho.

António A. L. Sampaio Duarte ⁽¹⁾

Licenciatura em Engenheiro Civil pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Doutoramento em Engenharia Civil pela Universidade do Minho. Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, Braga.

Endereço ⁽¹⁾: Depto. de Engenharia Civil, Campus de Gualtar, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal – Tel.: (351) 253 604720 – correio-e: aduarte@civil.uminho.pt

RESUMO

A presença de arsénio nas origens de água para consumo humano é um problema que tem suscitado uma preocupação crescente em termos de saúde pública. A poluição por arsénio das águas naturais, designada por hidroarsenismo, converteu-se num problema sanitário internacional afectando, actualmente, mais de 40 milhões de pessoas e manifesta-se pelo aparecimento de lesões cutâneas graves e pela ocorrência de perturbações neurológicas.

As conclusões de vários estudos epidemiológicos vieram confirmar a potencial acção cancerígena de algumas espécies de arsénio, quando presentes em concentrações elevadas, levando a OMS, em 1993, a recomendar um valor guia muito restritivo (0,01 mg/L) como norma de qualidade das águas destinadas a consumo humano. Esta recomendação foi transcrita para a legislação portuguesa em vigor, através do Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, tendo a sua aplicação originado alguns constrangimentos operacionais e de sustentabilidade às entidades gestoras de sistemas de abastecimento público de água com origens de água (geralmente subterrâneas) em que os valores da concentração de arsénio excedem, ainda que sazonalmente, este limite paramétrico mais restritivo.

Efectivamente, em algumas regiões afectadas pela presença de arsénio nas águas naturais a substituição dessas fontes de abastecimento, em certas épocas do ano, por outra mais segura pode ser impossível ou demasiado dispendiosa, mesmo numa perspectiva de complementaridade, visando uma diluição dos volumes de água provenientes das captações afectadas. Assim sendo, a remoção do arsénio na água bruta coloca-se como a única opção viável para se obter uma água segura para consumo humano, tornando pertinente o incremento, a nível europeu, de investigação aplicada visando o desenvolvimento de tecnologias inovadoras de remoção de arsénio, mais eficientes e sustentáveis, nomeadamente para sistemas de abastecimento a pequenos e médios aglomerados populacionais

Este trabalho inicia-se com uma referência às causas do aparecimento de arsénio em diversas massas de água e à presença de arsénio em alguns dos mananciais hídricos da Península Ibérica, tendo-se efectuado uma pesquisa sobre os principais impactos do hidroarsenismo na saúde humana. Procedeu-se também a uma revisão dos principais processos de tratamento para remoção de arsénio, não só os convencionais, como também alternativos (oxidação avançada e fotocatalise heterogénea) e a uma análise das respectivas eficiências, de modo a estabelecer critérios de selecção dessas tecnologias em função das características da água bruta a tratar e/ou dos esquemas de tratamento, no caso de ETA já existentes. Por fim, apresenta-se uma metodologia inovadora de remoção de arsénio, baseada numa conjugação dos processos convencionais com técnicas de oxidação solar, visando a sustentabilidade dos sistemas de tratamento, através duma redução significativa dos custos de exploração e de um aproveitamento racional de energias renováveis.

PALAVRAS-CHAVE: água de abastecimento; hidroarsenismo; remoção de arsénio; oxidação solar; fotocatalise heterogénea, tecnologias emergentes.

1. INTRODUÇÃO

O arsénio é um elemento em abundância na crosta terrestre estando também presente no organismo humano, sendo mesmo considerado essencial ao seu metabolismo. No entanto, a sua presença nos organismos vivos em concentrações elevadas pode causar diversas patologias graves. Um dos objectivos deste trabalho foi o de identificar os mecanismos que potenciam sua presença em águas naturais, e as massas de água mais afectadas por este elemento. Pretende-se também divulgar alguns dados relativos ao projecto IBEROARSEN sobre a presença de arsénio nas águas naturais da Península Ibérica, nomeadamente quanto à localização das massas de água mais potencialmente mais problemáticas.

A poluição por arsénio das águas naturais, designada por hidroarsenismo, converteu-se num problema sanitário internacional, afectando, actualmente, mais de 40 milhões de pessoas em todo o Mundo (Figura 1), tendo sido inicialmente reportada no Bangladesh e nas regiões andinas da América Latina.



Figura 1 – Localização de mananciais subterrâneos poluídos com arsénio (fonte: OMS)

As conclusões de vários estudos epidemiológicos vieram confirmar a potencial acção cancerígena de algumas espécies de arsénio, quando presentes em concentrações elevadas, levando a OMS, em 1993, a recomendar um valor-guia muito restritivo (0,01 mg/L) como norma de qualidade das águas destinadas a consumo humano, cinco vezes inferior ao valor recomendado para a água potável.

Esta recomendação foi transcrita para a legislação portuguesa em vigor, através do Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, tendo a sua aplicação originado alguns constrangimentos operacionais e de sustentabilidade às entidades gestoras de sistemas de abastecimento público de água com origens de água em que os valores da concentração de arsénio excedem, ainda que sazonalmente, este aquele valor paramétrico. Efectivamente, em algumas regiões afectadas pela presença de arsénio nas águas naturais a substituição dessas fontes de abastecimento, em certas épocas do ano, por outra mais segura pode ser impossível ou demasiado dispendiosa, mesmo numa perspectiva de complementaridade, visando uma diluição dos volumes de água provenientes das captações afectadas.

Existem diversas técnicas capazes de remover o arsénio da água, embora apresentem diferentes eficiências e condicionalismos. Recentemente, têm sido efectuadas inúmeras pesquisas a nível mundial, no sentido de se conceber e otimizar técnicas alternativas de remoção de arsénio. Assim, além das tecnologias convencionais, como a coagulação com sais de ferro e de alumínio seguida de filtração, adição de cal, adsorção química (óxidos de alumínio), permuta iónica e utilização de membranas, surgem tecnologias alternativas baseadas na oxidação avançada (presença de ferro e manganês, solar), sorção em meios porosos e imobilização do arsénio *in situ*.

Neste contexto, torna-se interessante definir critérios de selecção das diferentes técnicas a utilizar na adaptação de esquemas de tratamento já existentes ou na concepção de novos sistemas de tratamento, pelo que se propõe, neste trabalho, uma metodologia inovadora de remoção de arsénio no tratamento de água para consumo humano, conjugando o aproveitamento de energias alternativas, nomeadamente a oxidação solar, com técnicas convencionais, no sentido de se obterem eficiências de remoção elevadas com custos mais reduzidos.

2. PRESENÇA DE ARSÉNIO NAS ÁGUAS NATURAIS

O arsénio é um elemento presente em diversos tipos de rocha e solos e, como resultado do contacto permanente entre água e rocha ou solo, este pode dissolver-se na água e estar presente em concentrações elevadas. Num solo não contaminado a concentração de arsénio pode variar entre 0,2 e 40 mg/kg. Em solos contaminados com pesticidas arseniacais ou perto de minas de cobre, essa concentração pode variar entre 100 e 2500 mg/kg.

O arsénio e os seus compostos podem assumir propriedades metálicas e não metálicas, sendo essencialmente transportado no ambiente por via hídrica. Nas águas oxigenadas o arsénio aparece geralmente como arsenato (forma pentavalente, As(V)) e em meios hídricos anóxicos surge, na forma reduzida, como arsenito (forma trivalente, As(III)) (WHO, 2000).

A presença de arsénio nas águas subterrâneas deve-se, fundamentalmente, a fontes difusas naturais resultantes da interacção água/rocha (ou solo), responsável pela dissolução dos compostos de arsénio, adsorvidos no minério de pirite, e dependente de factores biogeoquímicos, geotermiais ou geohidrológicos. As fontes difusas com origem antropogénica podem ser várias: processamento de minério (cobre, ouro, níquel, chumbo e zinco); constituintes de pesticidas e herbicidas; processamento de lã e algodão; lixiviação de depósitos de resíduos perigosos; proximidade de centrais termoeléctricas (com queima de resíduos contendo arsénio) ou de indústrias de vidro e semicondutores.

Nas águas superficiais, as fontes de arsénio podem ser difusas e/ou pontuais. As fontes difusas podem ser a actividade mineira, a utilização de pesticidas que contenham elevadas quantidades de arsénio como impureza, e ainda a actividade geotérmica. As fontes pontuais facilmente detectáveis são as descargas de efluentes industriais, principalmente da indústria química (Tabela 1). De uma forma geral, as águas de origem subterrânea apresentam concentrações de arsénio mais elevadas do que as superficiais.

Tabela 1: Fontes de arsénio em diversos mananciais de água

Massa de água	Tipo	Concentração (As)	Fonte
A nível mundial (indiferenciada)	Subterrânea	Elevada	<u>Difusa</u> : interacção água/solo ou água/rocha; actividade mineira
	Superficial	Baixa	<u>Difusa</u> : actividades mineira, agrícola (pesticidas) e geotérmica <u>Pontual</u> : efluentes industriais
Em Portugal (Trás-os-Montes; Minho; Ribatejo)	Subterrânea	Elevada	<u>Difusa</u> : actividade mineira; presença de minerais de quartzo e enxofre

Na Nova Zelândia, Roménia, Federação Russa e EUA detectaram-se valores de arsénio entre 0,4 e 1,3 mg/L em nascentes de água carbonatas. Na Formosa existem furos artesianos com valores acima de 1,8 mg/L e nas águas subterrâneas de Córdoba (Argentina) as concentrações de arsénio são superiores a 3,4 mg/L.

O projecto *IBEROARSEN*, desenvolvido sob a égide do CYTED tem como objectivo aumentar o conhecimento, o intercâmbio de informação e a formação de recursos humanos entre grupos de investigação de países ibero-americanos dedicados ao estudo, desenvolvimento e inovação na temática do arsénio, envolvendo dezassete países.

No âmbito do foi realizado um trabalho de recolha e análise de amostras de água em vários pontos da Península Ibérica. As águas que apresentaram concentrações mais elevadas localizam no Norte de Portugal, em Trás-os-Montes e Alto Douro. Nesta zona é muito comum a presença de minerais de quartzo com enxofre. Estes minerais apresentam normalmente elevadas quantidades de arsénio, e podem ser dissolvidos na água e contaminar as águas subterrâneas. Em algumas destas comunidades as águas apresentam concentrações elevadas de arsénio: em Freixeda (Mirandela), valores de arsénio perto de 800 µg/L, em águas subterrâneas, e de 60 µg/L em águas superficiais (Pereira e Cordeiro, 2005; Ávila *et al.*, 2006). Nalguns casos, a contaminação das águas por arsénio está intimamente relacionada com actividades de extracção mineira.

Também no Minho, no Ribatejo e no Alentejo tem sido reportadas situações que excedem o valor paramétrico previsto na legislação actualmente em vigor, estando já planeadas acções para a realização de um estudo epidemiológico em populações do Ribatejo expostas, há vários anos, à ingestão continuada de águas com concentrações de arsénio entre 10 e 50 µg/L, no sentido de avaliar os reais impactos dessa exposição em termos de saúde pública.

3. IMPACTOS NA SAÚDE HUMANA

Os efeitos toxicológicos associados ao envenenamento crónico, decorrente da exposição (ingestão e inalação) prolongada a compostos de arsénio, são muito variáveis, podendo originar lesões cutâneas, vasculares e hematológicas (anemias) graves, bem como perturbações neurológicas, diminuição da actividade sexual e malformações congénitas. As espécies de arsenito apresentam um elevado grau de toxicidade e ocorrem maioritariamente em águas subterrâneas, tendo os compostos inorgânicos de arsénio um efeito neurotóxico, atingindo o sistema nervoso periférico.

Os efeitos na saúde humana podem ser agudos, subagudos (reversíveis) e crónicos, com repercussões a nível local ou sistémico. Na América Latina, o síndrome do HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico), associado à exposição prolongada a compostos de arsénio, manifesta-se pelo aparecimento de lesões cutâneas graves (Figura 2), tais como a *hiperqueratosis* ou a *hiperhidrosis*, e pela ocorrência de distúrbios neurológicos e constitui um dos problemas de saúde pública mais preocupantes a nível regional. A pele é um dos tecidos mais sensíveis à ingestão prolongada de arsénio na água para consumo humano, tendo-se observado os seus efeitos para concentrações entre 5–10 µg/L (Yoshida *et al.*, 2004).



Figura 2 – Lesões cutâneas provocadas pela exposição prolongada ao arsénio

Na Tabela 2 apresenta-se a estimativa efectuada pela National Academy of Sciences (USA), em 1999, sobre o risco de cancro em função da exposição à presença de arsénio na torneira do consumidor, considerando todo o período de vida e uma ingestão média diária de 2L.

Tabela 2: Relação entre a ingestão de arsénio por via hídrica e o risco de cancro

Concentração de arsénio (µg/L)	Estimativa do risco de cancro
0,5	1 / 10000
1	1 / 5000
3	1 / 1667
4	1 / 1250
5	1 / 1000
10	1 / 500
20	1 / 250
25	1 / 200
50	1 / 100

Até 1963, a OMS recomendou um limite máximo para a concentração de arsénio nas origens de água de 50 µg/L. No entanto, as conclusões de vários estudos epidemiológicos vieram confirmar o potencial efeito cancerígeno (pele, pulmão, rim, vesícula) de algumas espécies inorgânicas de arsénio (IARC, 1987), quando presentes em concentrações elevadas, levando a OMS, em 1993, a recomendar um valor-guia mais restritivo (0,01 mg/L) como norma de qualidade das águas destinadas a consumo humano, ou seja, cinco vezes inferior ao valor anterior e ao limite recomendado para a água potável, obrigando a um maior controlo deste parâmetro por parte das entidades responsáveis pelos sistemas de abastecimento de água. No entanto, nem todos os países adoptaram esta recomendação da OMS e países como o Bahrein, a Bolívia, o Egipto, a Arábia Saudita, a Indonésia e o Vietname mantiveram o anterior limite recomendado (50 µg/L).

Esta recomendação da OMS foi adoptada pela União Europeia, em 2003 (Directiva 98/83/EC), e posteriormente transposta para a legislação portuguesa, através do Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, que veio diminuir o valor paramétrico de arsénio nas águas para consumo humano para 10 µg/L. Na Austrália, em 1996, o *Medical Research Committee* (NHMRC) recomendou o valor de 7 µg/L como limite máximo da concentração de arsénio nas águas para consumo humano.

A redução drástica do limite máximo de arsénio nas águas de abastecimento, preconizada pela OMS, tratou-se duma medida essencialmente preventiva, dado que esse valor paramétrico não está ainda suficientemente sustentado por resultados de estudos epidemiológicos extensos e conclusivos, que urge desenvolver. A entrada em vigor desta norma de qualidade originou alguns constrangimentos operacionais e de sustentabilidade às entidades gestoras de sistemas de abastecimento público de água com origens de água (geralmente subterrâneas) em que os valores da concentração de arsénio excedem, ainda que sazonalmente, este valor paramétrico. Efectivamente, em algumas regiões afectadas pela presença de arsénio nas águas naturais a substituição dessas fontes de abastecimento, em certas épocas do ano, por outra mais segura pode ser impossível ou demasiado dispendiosa, mesmo numa perspectiva de complementaridade, visando uma diluição dos volumes de água provenientes das captações afectadas. Nestes casos, a remoção do arsénio na água bruta coloca-se como a única opção viável para se obter uma água segura para consumo humano, tornando pertinente o incremento, a nível europeu, de investigação aplicada quer sobre os níveis de toxicidade e a quantificação dos efeitos das doses de arsénio na saúde, quer no desenvolvimento de tecnologias inovadoras de remoção de arsénio, mais eficientes e sustentáveis, nomeadamente para sistemas de abastecimento a pequenos e médios aglomerados populacionais.

4. TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DO ARSÉNIO

A presença de concentrações elevadas de arsénio nas fontes de água deve ser analisada em duas fases distintas, segundo a metodologia de abordagem esquematizada na Figura 3.



Figura 3 – Esquema de abordagem da presença de arsénio nas origens de água para consumo humano

Na primeira fase verifica-se se existem ou não origens alternativas de água bruta, isto é, com concentrações muito baixas ou nulas de arsénio e com uma qualidade físico-química e bacteriológica adequada. Confirmada a sua existência, deve ser ponderada a hipótese de diluição, com base num estudo económico sobre esta opção. Caso não existam origens seguras de água bruta para abastecimento públicos, deve-se realizar uma análise de custo-benefício para cada uma das diferentes técnicas de remoção, submetendo-as a uma análise comparativa, que inclua também a opção de diluição, no sentido de obter uma selecção criteriosa das opções mais adequadas.

Na segunda fase, define-se o esquema conceptual a adoptar para a remoção do arsénio (caso seja este o resultado da fase anterior) em função da presença ou não de arsenito na origem de água, face à maior complexidade da sua remoção, ponderando duas alternativas distintas de remoção: efectuar uma oxidação prévia (utilizando ozono, compostos clorados, ou permanganato de potássio) antes da remoção do arsenato através de diversos métodos; ou utilizar apenas a filtração por membranas (osmose inversa ou nanofiltração), evitando a oxidação de arsenito, uma vez que a eficiência da sua remoção por membranas é normalmente aceitável. Em qualquer das situações a eficiência da remoção de arsenato é sempre superior à do arsenito (Viraraghavan *et. al.*, 1999).

Perante a impossibilidade de se substituir as captações de água em mananciais poluídos por arsénio, face à escassez de locais alternativos para a produção segura de água para consumo humano, há que recorrer a tecnologias de remoção de arsénio (convencionais ou emergentes), mesmo que o seu funcionamento seja sazonal, isto é, restrito aos períodos em que se verifica o incumprimento do respectivo valor paramétrico em vigor.

O sucesso da aplicação dum qualquer técnica de remoção de arsénio depende dos seguintes factores (Mondal *et al.*, 2004): valor paramétrico a atingir; concentração de arsénio na água bruta; caudal a tratar; litologia da região onde o sistema se insere; tipo de origem de água; esquema de tratamento já existente; co-ocorrência de outros solutos (Fe, Mn, ...); e existência de depósitos de resíduos (escórias de minério, ...) (Johnston e Heijnen, 2001).

4.1 Tecnologias convencionais

As várias tecnologias convencionais de remoção do arsénio baseiam-se num conjunto restrito de processos físico-químicos básicos - reacções de oxidação-redução, coagulação (Cheng *et al.*, 1994), precipitação, adsorção, permuta iónica, filtração por membranas - e encontram-se sintetizados na Tabela 3, indicando-se eficiências de remoção reportadas e os principais factores que reduzem essas eficiências

Tabela 3: Comparação das eficiências das técnicas convencionais de remoção de arsénio

Tecnologia	Reagentes	Remoção de As(III) (%)	Remoção de As(V) (%)	Condições ideais	Redução da eficiência
Coagulação-filtração Precipitação (incluindo adição de cal)	Cloreto férrico	< 30	90 – 95	pH de 6 a 8	Silica (pH de 6,5-7,5) pH (na gama não <i>ótima</i>)
	Sulfatos (alumínio, cobre, amónia)	< 30	80 – 90	pH de 6 a 6,5	pH (na gama não <i>ótima</i>)
Adsorção	óxido de alumínio ou carvão activados	30 – 60	> 95	pH de 5,5 a 6	pH (na gama não <i>ótima</i>)
	Hidróxido de ferro (granular)	30 – 60	> 95	pH » 8	Silica (pH de 6,5-7,5) pH (na gama não <i>ótima</i>)
Permuta Iónica	resinas aniónicas	< 30	80 – 95	[SO ₄ ²⁻] < 20mg/L [SDT] < 500 mg/L	[SO ₄ ²⁻] > 120 mg/L (não viável) [SDT] > 500 mg/L (muito baixa)
Nanofiltração Osmose inversa	----	60 – 90	> 95	Presença de As dissolvido	Presença de Fe e Mn (colmatação dos poros)
		80 – 95	> 95		

Quase todas estas técnicas (excepto a electrodialise e adsorção com carvão activado) têm sido utilizadas para remoção de arsénio em ETA, como soluções adequadas para pequenos (100 hab.) ou grandes (> 1000000 hab.) aglomerados populacionais. Todavia, estas técnicas convencionais apresentam algumas limitações:

- adicionam produtos químicos à água e requerem cuidados de segurança no seu manuseamento;
- produzem um grande volume de lamas com elevadas quantidades de arsénio;
- necessitam por vezes de tratamentos complementares;
- interferência de alguns iões (p.ex. sulfatos) na eficiência de remoção do arsénio;
- custos de instalação e operação elevados e por vezes com baixas eficiências de remoção.

As técnicas de coagulação-filtração e de amaciamento com adição de cal são mais económicas mas de baixa eficiência (< 90%). Por sua vez, a adsorção com carbonatos de alumínio surge, entre as técnicas mais eficientes (= 95%), como a menos dispendiosa. Em sistemas abastecidos por águas subterrâneas e com pré-oxidação, este processo e a permuta iónica são geralmente os mais adequados, uma vez que este material adsorvente pode também remover compostos orgânicos, pesticidas e cloretos, eventualmente responsáveis pelo aparecimento de cheiros e sabores na água, e que, actualmente, a utilização de membranas na remoção de arsénio agrava substancialmente (cerca de dez vezes mais) os custos unitário deste processo (NDWAC, 2001).

4.2 Tecnologias emergentes

Para responder ao desafio de reduzir a concentração de arsénio para o valor paramétrico de 10 µg/L e dos respectivos custos de tratamento, a investigação nesta área tem sido direccionada, nos últimos anos, para o aumento da eficiência e do custo-benefício das técnicas de remoção de arsénio, quer através da modificação das técnicas convencionais, principalmente na de adsorção, modificando ou aplicando outros materiais adsorventes (fibras de coco, polímeros e meios granulares com óxidos metálicos, *greensand* de manganês, cinzas volantes), quer pela introdução de novos processos de oxidação química, utilizando o ozono e o dióxido de titânio como alternativas aos compostos clorados e permanganato de potássio. Todavia alguns dos processos de adsorção com materiais usados mais recentemente requerem valores do pH bastante superiores (próximos de 12), aos que se verificam nas origens de água e na água sujeita ao processo de tratamento nas ETA, pelo que são ainda aplicações experimentais carecendo de mais desenvolvimentos.

Algumas das tecnologias emergentes mais promissoras utilizam a radiação UV, radiação solar e/ou processos biológicos (por acção de bactérias ou plantas) para oxidação do arsenito. Segundo Zaw e Emmett (2002), a conversão de arsenito supera os 95% quando se utiliza a radiação UV ou a solar, na presença de ferro (filtros aplicados nas áreas rurais do Bangladesh), ou a radiação UV, na presença de sulfitos (filtros usados nos EUA), verificando-se ainda que, nesta última técnica, não há produção de resíduo.

Novos desenvolvimentos na área da biotecnologia na procura de processos eficientes e ambientalmente sustentáveis tem sido conseguidos, centrando-se nos processos de fito-remediação e de bio-filtração (Casiot *et al.*, 2003; Katsoyiannis e Zouboulis, 2004; Murugesan *et al.*, 2006). Na fito-remediação utiliza-se a biomassa (plantas e fungos) como material adsorvente, sendo o mecanismo de remoção semelhante ao dos compostos químicos. A capacidade adsorvente desta biomassa, superior à do carvão activado e de algumas resinas sintéticas, é igualmente susceptível de regeneração. O fungo do chá, produzido durante a fermentação do chá preto, tem uma grande capacidade de aprisionamento de iões metálicos presentes em águas subterrâneas, aumentando a respectiva taxa de bio-adsorção com o tempo de contacto. Algumas espécies de plantas removem o arsénio da água acumulando-o no seu tecido celular.

O mecanismo de remoção de arsénio através da utilização de microrganismos é diferente do da fito-remediação, tal como acontece com outros metais pesados. Nestes casos, a conversão de arsenito em arsenato faz-se através duma enzima extra-celular, sendo as formas oxidadas adsorvidas ou precipitadas no filme biológico aderente ao respectivo suporte físico (meio granular). A bio-conversão do arsenito pode ser também realizada por metilação ou oxidação-redução das formas de arsénio presentes na água, podendo a sua eficiência ser aumentada através de modificações genéticas dos microrganismos actuantes, por exemplo da *E. coli* (Kostal *et al.*, 2004). Estes processos estão ainda numa fase muito embrionária, desconhecendo-se ainda as eficiências e fiabilidades destes processos aplicados ao tratamento de água.

A comparação entre as principais técnicas emergentes de remoção de arsénio está sintetizada na Tabela 4.

Tabela 4: Comparação entre as principais técnicas emergentes de remoção de arsénio

Técnica de Oxidação	Parâmetros	Eficiência de remoção (%)	Vantagens	Desvantagens
Radiação UV e solar (presença de ferro)	As ₀ = 10 mg/L pH = 1,5–3 Fe ₀ = 180 mg/L Fe(II) / As(III) = 24	>96	Não adição de químicos	pH demasiado baixo
Radiação UV (presença de sulfito)	As ₀ = 0.47 mg/L pH = 9 arejamento forçado	>96	remoção de As(V) por qualquer técnica	O teor de sulfitos influencia a eficiência
Bactérias ferro-oxidantes (presença de Fe e Mn)	As ₀ = 35.60 µg/L pH = 7,2 Fe ₀ = 2,8 mg/L Mn ₀ = 0,6 mg/L OD = 2.7 mg/l	>80	Não adição de químicos; económico e ecológico; microrganismos autóctones	em desenvolvimento
Bactérias sulfato-redutoras	As ₀ = 10 mg/L pH = 4,5–7 Fe ₀ = 20 mg/L	>78	No use of chemical; cheaper and eco-friendly; indigenous microbes	em desenvolvimento

4.3 Tecnologias alternativas

Nas comunidades rurais de países com menores recursos económicos têm sido utilizadas várias soluções alternativas de baixo custo para a remoção de arsénio e obtenção de uma água segura para consumo humano. Na Índia e no Bangladesh essas soluções alternativas são a utilização de filtros de argila, aproveitamento de água da chuva e águas superficiais para diluição e a destilação solar. Esta última técnica utiliza a energia solar para evaporar a água que é depois condensada, permitindo a separação, da água, de vários compostos químicos, incluindo o arsénio.

Nas regiões andinas da América Latina, tem sido frequente a utilização, em de zonas rurais, da oxidação solar e consequente remoção de arsénio, designado por SORAS (*Solar Oxidation and Removal of Arsenic*), que consiste na remoção de arsénio de águas pela adsorção de As(V) em óxidos e hidróxidos de ferro utilizando a radiação UV, como solução temporária para o tratamento de água que abastece as populações locais (Figura 4).



Figura 4 – Tecnologia alternativa de remoção de arsénio por oxidação solar (SORAS)

Neste processo faz-se a adição de citrato para favorecer a formação complexos a partir do ferro presente na água, os quais proporcionam a formação de radicais oxidantes, que convertem o As(III) em As(V). Por sua vez, o arsenato é adsorvido ao hidróxido de ferro, durante o processo de exposição à radiação solar. Foi demonstrado que o arsenito pode ser eficientemente convertido em arsenato, tendo como fonte catalisadora os raios UV da radiação solar, em amostras contendo complexos formados pela prévia reacção entre o citrato e o ferro (Figura 5). Para uma concentração inicial de arsénio de 500 µg/L obtiveram-se eficiências próximas de 90% (Hug *et al.*, 2001), enquanto outros autores (Wegelin *et al.*, 2000) referem um intervalo de eficiências de remoção entre 80% e 90%. Pereira (2005) reporta valores da eficiência de remoção de arsénio de 95% em regiões do Brasil com águas contendo concentrações de arsénio superiores a 2000 µg/L.

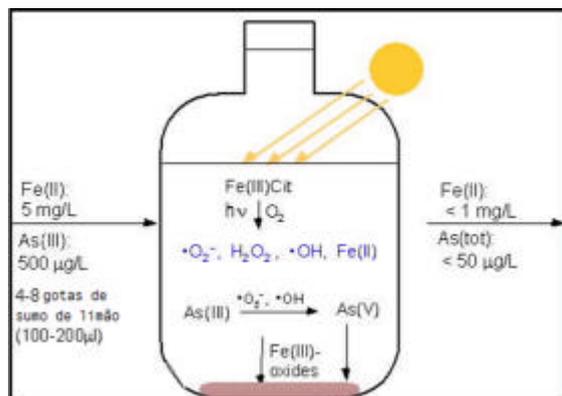


Figura 5 – Esquema representativo do princípio da remoção de arsénio por oxidação solar

As vantagens da aplicação desta técnica (alternativa) de remoção são evidentes: fácil aplicação e elevada eficiência. A crescente preocupação com a sustentabilidade ambiental e consequente necessidade de utilização de energias renováveis, faz dos métodos de oxidação solar uma opção cada vez mais interessante, nomeadamente em sistemas de abastecimento a pequenos e médios aglomerados populacionais.

A fotocatalise heterogénea é uma técnica que resultou da evolução do processo SORAS, encontrando-se em fase experimental para aplicação em sistemas de abastecimento público de água a aglomerados de média e grande dimensão.

O princípio da fotocatalise heterogénea é semelhante ao da oxidação solar, mas, em vez do citrato, emprega-se um catalisador mais eficiente, geralmente o dióxido de titânio (TiO_2), de modo a permitir uma diminuição significativa do tempo de exposição necessário, de 180 para 80 minutos, embora para águas com teores de arsénio superiores a 1 mg/L se recomende, para a fotocatalise, um tempo de exposição de 120 minutos. As eficiências de remoção de arsénio alcançadas com este método são superiores às conseguidas pela oxidação solar, situando-se acima dos 95%, podendo mesmo atingir valores superiores a 98% (Pereira, 2005), em função das características da água bruta.

Na Tabela 5 apresenta-se uma síntese comparativa dos aspectos mais relevantes associados a estas duas técnicas alternativas de remoção de arsénio.

Tabela 5: Comparação entre as técnicas SORAS e fotocatalise heterogénea para remoção de arsénio

Técnica de remoção	Eficiência (%)	Teor ideal de Fe(II) (mg/L)	pH <i>óptimo</i>	Tempo de exposição (h)	Ausência de radiação UV
SORAS	> 90	> 7	7	3,0 h	eficiência diminui para 40%
Fotocatalise heterogénea	> 95	5	4 - 9	1,5 h	eficiência diminui para 25%

4.4 Metodologia inovadora de remoção de arsénio em águas para consumo humano

A metodologia que aqui se apresenta como uma ideia inovadora para a instalação duma tecnologia de remoção de arsénio, em novas ETA ou em unidades já em funcionamento, baseia-se na combinação de técnicas convencionais com o princípio de remoção do processo SORAS, numa perspectiva de complementaridade. Ou seja, o sistema convencional de remoção de arsénio (por exemplo, a adsorção), com custos de exploração mais elevados, só entra (automaticamente) em funcionamento quando a radiação solar (medida) no local for insuficiente ou quando a grandeza dos caudais não permite o tempo (de retenção/exposição) necessário para a oxidação solar da água a tratar, combinado com técnicas convencionais. A metodologia aqui proposta encontra-se esquematizada na Figura 6 e pretende servir de base à execução duma instalação-piloto, numa ETA de um sistema de abastecimento de média dimensão

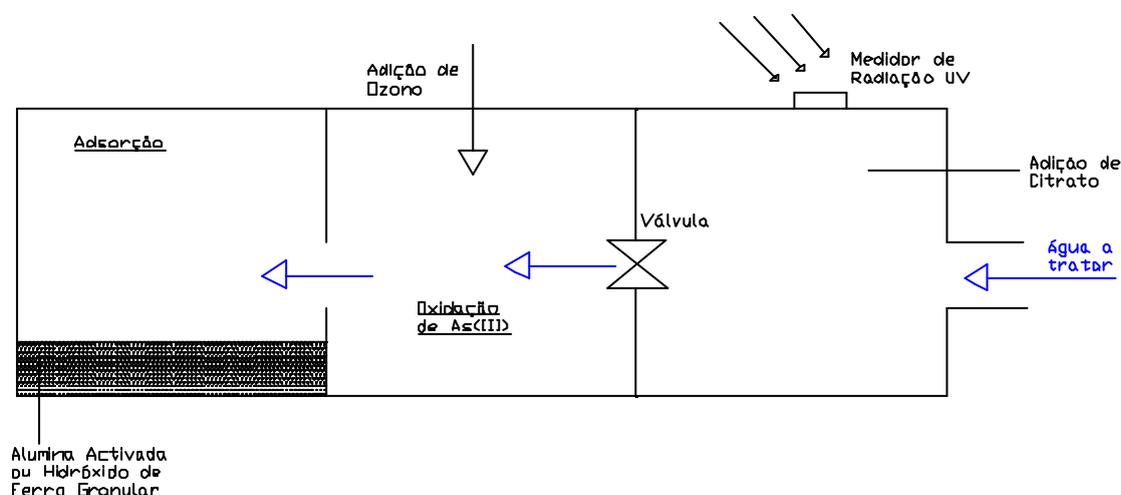


Figura 6 – Esquema da metodologia alternativa para a remoção (sustentável) de arsénio em ETA

Como se verifica através do esquema apresentado, o objectivo desta metodologia é o de tentar associar as vantagens do processo *SORAS* a um sistema convencional que assegura uma maior fiabilidade do processo de remoção de arsénio. Para isso, preconiza-se a instalação de uma célula que mede a radiação UV e uma pesquisa sobre a radiação solar necessária para que a eficiência do processo, para essa água e nessas condições climáticas, seja a máxima possível. A célula fotoelétrica será programada de modo a que, sempre que a radiação UV for inferior à desejada, a água a tratar seja conduzida ao órgão de oxidação do arsenito. A remoção do arsenato seria então efectuada por uma técnica convencional eficiente e de custo suportável (por exemplo, por adsorção em filtros de *alumina* activada ou hidróxido de ferro granular).

A conjugação destas técnicas permitiria um tratamento mais económico, uma vez que seria parcialmente efectuada por oxidação solar (uma energia alternativa limpa e de baixo custo), sendo apenas aplicadas técnicas convencionais quando a radiação solar for insuficiente.

5. CONCLUSÕES

A presença de arsénio nas fontes de água natural deve ser controlada periodicamente, uma vez que os mecanismos que potenciam o seu aparecimento, em concentrações elevadas, são muito vastos e de difícil identificação. No entanto, é possível identificar zonas de risco, ou seja, regiões em que as águas naturais apresentam normalmente concentrações de arsénio elevadas.

O tratamento de águas para consumo humano poluídas com arsénio é vital como instrumento duma política preventiva e de para a erradicação do risco de envenenamento crónico associado aos efeitos deste metal na saúde pública, sendo necessário seleccionar as técnicas mais adequadas e sustentáveis de redução dos níveis de arsénio para valores inferiores aos valores paramétricos mais restritivos. Tais valores têm sido propostos com base nas conclusões de estudos epidemiológicos que sustentam o efeito potencialmente cancerígeno dos compostos inorgânicos de arsénio.

Para a maioria dos países abrangidos por este grave problema de saúde pública, as suas condições de subdesenvolvimento sócio-económico, agravadas pela actual conjuntura internacional, a instalação e exploração de da generalidade das técnicas convencionais de remoção de arsénio nos respectivos sistemas de abastecimento de água é financeiramente insustentável, pela que a maioria das suas populações sofrem os graves efeitos da ingestão diária de águas com teores de arsénio até 50 µg/L (ou superiores). Deseja-se, por isso, que, num futuro próximo, a utilização de novos materiais adsorventes venha a reduzir substancialmente os custos de tratamento de águas poluídas com arsénio. Neste contexto, as técnicas de bio-oxidação do arsénio assumem particular relevância pelo facto de não necessitarem da adição de reagentes químicos e de os microrganismos que actuam nesse processo serem autóctones do meio hídrico que abastece o sistema de abastecimento público. Mesmo com eficiência da ordem dos 80%, esta técnica pode ser suficiente para na maioria dos casos se atingir o valor paramétrico desejado.

Na ausência de origens de água alternativas que permitam a substituição das origens poluídas com arsénio ou, pelo menos uma diluição compatível com o grau de poluição dessas origens, não se deve recorrer a uma qualquer tecnologia de remoção de arsénio, sem se proceder a uma criteriosa selecção dos processos de remoção mais adequados a esse caso concreto, baseada nas análises técnicas e de custo-benefício de cada uma das opções aplicáveis às especificidades desse local e dessa origem de água.

A progressiva diminuição de fontes de água passíveis de servirem para abastecimento público, o aumento da restrição das normas de qualidade da água para consumo humano e os potenciais impactos das alterações climáticas nas disponibilidades de água potável, torna ainda mais pertinente a necessidade de desenvolvimento de técnicas alternativas de remoção de arsénio, ambientalmente sustentáveis e de baixo custo, nomeadamente para instalação ou adaptação dos sistemas de tratamento de água (novos ou já existentes) que servem os pequenos e médios aglomerados. A solução para os constrangimentos financeiros e operacionais que habitualmente surgem nas entidades gestoras desses sistemas de abastecimento de água pode passar pela adopção de metodologias de remoção de arsénio baseadas numa conjugação dos processos convencionais com técnicas de oxidação solar, visando uma redução significativa dos custos de exploração e de um aproveitamento racional de energias renováveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ávila, P., Pereira, M.R., Novais, H., Ferreira, A. (2006). *Arsénio nos solos, sedimentos e águas na envolvente da mina do Tuela (Vinhais, NE Portugal)*. Livro de resumos do VII Congresso Nacional de Geologia.
- Casiot C., Morin G., Jullot F., Burneel O., Personne J.C., Leblanc M., Duquesne K., Bonnefoy V., Poulichet F.E., (2003). Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoules Creek, France), *Water Research*, **37**, pp. 2929–2936.
- Cheng, R.C., Liang, S., Wang, H.C., Beuhler, M.D. (1994). Enhanced Coagulation for Arsenic Removal. *Journal of the American Water Works Association*, **86**, pp. 79-90.
- Hug, S.J., Canonica, L., Wegelin, M. (2001). Solar Oxidation and Removal of Arsenic at Circumneutral pH in Iron Containing Waters. *Environmental Science and Technology*, **35**, pp. 2114-2121.
- Johnston R. e Heijnen H. (2001). *Safe water technology for arsenic removal*. In: M.F. Ahmed et al., Editors, Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, Bangladesh University of Engineering and Technology, Dhaka, Bangladesh.
- Katsoyiannis I.A. e Zouboulis A.I. (2004). Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwater. *Water Research*, **38**, pp. 17–26.
- Kostal J., Yang R., Nu C.H., Mulchandani A., Chen W., (2004). Enhanced arsenic accumulation in engineered bacterial cells expressing ArsR, *Appl. Environ. Microbiol.* **70** (8), pp. 4582–4587
- Mondala P., Majumder C.B., Mohantya B. (2001). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, **137**, n.º 1, pp. 464-479.
- Murugesan G.S., Sathishkumar M., Swaminathan K., (2006). Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass. *Biorestoration. Technol.*, **97**, pp. 483–487.
- National Academy of Science (1999). *Risk estimate*, USA.
- NDWAC, (2001). Final Report of the Arsenic Cost Working Group to the National Drinking Water Advisory Council, USA,
- IPereira, R. e Cordeiro, C. (2005). *Influence of Sn-W vein mineralization in groundwater geochemistry of Sá - Santa Valha - Sonim (NE Portugal)*. Em: Abstracts of 2nd Workshop of the Iberian Regional Working Group on Hardrock Hydrogeology, Évora, Portugal.
- Viraraghavan T.; Subramanian K. S.; Aruldoss J. A. Arsenic in drinking water - problems and solutions, *Water Science Technology*, **40**, (2), pp. 15– 25.
- Wegelin, M., Getcher, D., Hug, S., Mahmud, A. (2000). *SORAS – a simple arsenic removal process*. Em: Water, Sanitation and Hygiene: Challenges of the millennium, 26th WEDC Conference.
- Yoshida T., Yamanchi H., Jun G. F., (2004). Chronic health effect in people exposed to arsenic via the drinking water: dose–response relationship in review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 198, pp. 243–252.
- Zaw M. e Emmett M.T. (2002). Arsenic removal from water using advanced oxidation processes, *Toxicol. Lett.*, **133**, pp. 113–118.