

I-045 - ENSAIOS DE POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS PARA AVALIAÇÃO DE PRECURSORES EM MANANCIAIS DE ABASTECIMENTO

Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato⁽¹⁾

Engenheira Química, Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) Ribeirão Preto-SP.

Genuino do Rosário

Mestrando em Tecnologia Ambiental pela Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) Ribeirão Preto-SP.

Bruno Moreira da Silva

Aluno de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Química da UNAERP.

Talita Rafaella da Silva Boldrin Dias

Aluna de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Química da UNAERP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Argeu Fuliotto, 419 Ribeirânia - Ribeirão Preto-SP CEP: 14096-520 - Tel.: (16) 3603 6718. e-mail: cpaschoa@unaerp.br ou lrh@unaerp.br

RESUMO

Nas Estações de Tratamento de Água (ETA) são aplicadas substâncias oxidantes, para tal aplicação, o cloro é normalmente o principal produto utilizado, inclusive pelo baixo custo. A aplicação desse oxidante pode ocorrer na etapa inicial do tratamento (pré oxidação) com o objetivo de remover compostos que causam sabores e odores. Em função de sua propriedade biocida, o cloro é utilizado no controle de microrganismos aquáticos, principalmente algas, no interior das estações de tratamento, além de desinfetante visando à inativação de microrganismos patogênicos na água filtrada, nesta condição considerada como processo de pós-oxidação. Baseado no problema causado pela formação dos subprodutos da desinfecção (SPD) é evidenciado a importância do desenvolvimento de estudos para identificar e quantificar diversos subprodutos resultantes da oxidação de precursores presentes nos mananciais, auxiliando as ETAs na operação para distribuição de água com qualidade assegurada dentro dos padrões de potabilidade vigentes e investigando demais subprodutos que ainda não estão contemplados na atual Portaria nº 2914/2011. O objetivo do presente trabalho foi a utilização dos ensaios de potencial de formação de subprodutos em águas captadas de mananciais distintos, localizados em um município da grande São Paulo para auxiliar a etapa da operação de pré oxidação das duas ETAs abastecidas pelos respectivos mananciais. A metodologia utilizada para determinar o potencial de formação foi baseada nas recomendações da APHA 2005, foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons para investigação e quantificação da formação de 12 subprodutos orgânicos halogenados. Pelos resultados obtidos os mananciais em estudo apresentaram potencial de formação elevado em determinadas épocas do ano e as correlações com os precursores existentes, tais como matéria orgânica foi satisfatória. O PF de cloro hidrato também merece destaque pelos valores obtidos acima de 100µg/L, este subproduto não está citado na atual Portaria nº2914 MS de 2011. Os ensaios de PF dos mananciais podem ser úteis ao sistema, auxiliando a operação das ETA na prevenção da formação de subprodutos orgânicos halogenados, deixando um alerta quanto da necessidade de redução nas dosagens aplicadas na pré oxidação.

PALAVRAS-CHAVE: Trialometanos, subprodutos, cromatografia, pré oxidação

OBJETIVO

A presente pesquisa teve como objetivo correlacionar o potencial de formação de trialometanos e outros subprodutos orgânicos halogenados com a matéria orgânica presentes nas águas brutas de dois mananciais de superfície, utilizados como parte do abastecimento de um município da grande São Paulo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes de potencial de formação de 7 dias são úteis para verificação da capacidade que uma determinada água bruta apresenta quanto à formação de subprodutos orgânicos halogenados, podendo ser uma proposta para auxiliar na operação de Estações de Tratamento de Água (ETA) que emprega a etapa de pré-oxidação. A formação destes subprodutos está associada principalmente ao tipo e dosagem de oxidantes (cloro e derivados) utilizados nas seguintes etapas de tratamento: pré; inter e pós cloração e quanto à presença de precursores (matéria orgânica dissolvida e algas), neste projeto representado pelas medições da concentração de carbono orgânico total e absorvância em 254nm.

Na metodologia empregada foram realizados ensaios de potencial de formação (PF) de 7 dias das águas brutas de dois mananciais destinados ao abastecimento, denominados A e B.

Os mananciais estão localizados em diferentes micro bacias hidrográficas, sendo que o Manancial A encontra-se em uma área totalmente isenta de ocupação humana, com cobertura florestal natural e inserida em uma unidade de conservação ambiental. A captação é de aproximadamente $24192 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ para a ETA A que opera em ciclo completo, emprega a pré oxidação com cloro e abastece uma população de 130.000 habitantes.

O Manancial B está inserido em uma área de ocupação rural com baixa densidade populacional e recalca uma vazão de $8.640 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ para uma ETA B que opera em ciclo completo, emprega a pré oxidação com cloro e atende uma população de 50.000 habitantes.

Os locais selecionados para as coletas das amostras de água dos mananciais estão situados antes da adição de qualquer produto químico (oxidante, alcalinizante e coagulante), as amostragens ocorreram no período de março de 2011 a março de 2012, totalizando 17 amostragens. As técnicas de coleta, preservação e transporte das amostras foram realizadas conforme recomendações da APHA, *et al.* (2005), sendo: 2L de amostra acondicionadas em garrafas plásticas com tampa lacre e identificação, mantidas sob refrigeração e encaminhadas ao laboratório, onde foram separadas para caracterização quanto ao pH, cor aparente e real, turbidez, absorvância em 245nm, carbono orgânico total e para realização dos ensaios de PF.

A metodologia do ensaio de PF sugere uma dosagem excessiva de cloro na água bruta, tal que, após 7 dias de contato em condições controladas de pH 7,0 (adquirida com adição de uma solução tampão de fosfato) e temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 2$, resulte um teor de cloro residual livre entre 3,0 e 5,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Para a determinação da dosagem excessiva de cloro, foram realizados testes preliminares com volumes conhecidos de água de estudo de cada manancial, submetidos a dosagens crescentes de cloro, tamponados em pH 7,0 e mantidos à temperatura de 25°C , por 7 dias. Em seguida, foram determinadas as concentrações de cloro residual livre e os frascos que resultaram nos valores especificados na metodologia tiveram as dosagens escolhidas para os ensaios de PF (5710 A e B, APHA *et al.*, 1998).

O PF foi calculado pela diferença entre a quantidade de subprodutos orgânicos halogenados formados após tempo de contato de 7 dias (SOH_7) e após tempo de contato de 30 minutos (SOH_0).

Os subprodutos orgânicos halogenados foram determinados simultaneamente por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (Butião *et al.* 2010), sendo: trihalometanos (clorofórmio, bromodiclorometano, bromofórmio e dibromoclorometano); cloro hidrato (hidrato de tricloroacetaldeído); haloacetônitrilas (bromocloroacetônitrila, dibromoacetônitrila, dicloroacetônitrila e tricloroacetônitrila); haloacetonas (1,1-dicloro-2-propanona e 1,1,1-tricloro-2-propanona) e cloropicrina.

Nos ensaios de PF, as amostras de água dos mananciais receberam dosagens de cloro e após os tempos de contato de 30 min e 7 dias, a reação foi interrompida com adição de aproximadamente 50 mg de ácido ascórbico como agente desclorante.

O procedimento analítico de extração (preparação do extrato) foi líquido-líquido, um volume de 10 mL das amostras descloradas e transferidas para os frascos do tipo *vial*, posteriormente adicionou-se 10 μL de padrão interno (diclorometano 10%p/v) e 10 mL de metil terc-butilíco éter (MTBE), seguido de agitação por 30 minutos e posterior repouso a temperatura de 4°C para separação das fases (orgânica e aquosa). A fase

orgânica (extrato) foi retirada e transferida para um frasco tipo *vial* de 10 mL e acondicionada à temperatura de -4°C, um volume de 1µL da fase orgânica foi injetado no cromatógrafo.

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás (CG) Varian 3600 CX com detector de captura de elétrons (DCE), coluna J&W-DB-1, 30m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 5µm de filme, o gás de arraste foi nitrogênio 5,0 com fluxo de 3 mL.min⁻¹ e pressão de 15 psi, a temperatura isoterma da coluna foi otimizada em 40°C por 1 min, aquecimento até 125°C numa razão de 5°C.min⁻¹ por 2 minutos, aquecimento a 180°C numa razão de 20°C.min⁻¹ por 10 minutos, o tempo total de uma análise foi de 32,75 min., a temperatura do injetor de 160°C e a temperatura do detector de 290°C.

As medições de carbono orgânico total foram realizadas pelo método de oxidação super crítica em um equipamento modelo Sievers Innov Ox, marca GE, as amostras foram acidificadas com HCl 0,2 N até a obtenção de pH<2. Infelizmente, não foi possível realizar todas as medidas de COT como previsto no início do projeto, opcionalmente foram realizadas análises de Absorbância em 254 nm, foi utilizado um espectrofotômetro, modelo CARY 1E da marca Varian.

RESULTADOS

Os resultados obtidos montam de 17 coletas, para cada manancial em estudo, dentre os subprodutos orgânicos halogenados investigados os valores de potencial de formação dos mananciais A e B foram significativos para os trihalometanos, sendo: clorofórmio e bromodichlorometano e dentre os outros subprodutos investigados, destacam-se os valores de PF para cloro hidratado, os resultados de cor real não foram tendo sido obtido valores <1 uH. Na Tabela 1 estão apresentados os demais resultados dos parâmetros de caracterização e dosagens de cloro utilizadas nos ensaios de PF para o Manancial A.

TABELA 1 Resultados das caracterizações e dosagens de cloro utilizadas nos ensaios de PF para THM do Manancial A.

| Data coleta | pH | Turbidez (uT) | Cor aparente (uH) | COT (mgC/L) | Dosagem de cloro no PF (mgCl ₂ /L) | Abs 254nm | PF THM (µg/L) | PF Cloro Hidrato (µg/L) |
|-------------|------|---------------|-------------------|-------------|---|-----------|---------------|-------------------------|
| 25/03/2011 | 6,84 | 3,05 | 37 | 2,54 | 15 | 0,0604 | 103 | 81 |
| 08/04/2011 | 6,88 | 3,75 | 26 | 4,60 | 15 | 0,0704 | 83 | 68 |
| 29/04/2011 | 7,28 | 7,56 | 38 | 2,96 | 18 | 0,0577 | 101 | 114 |
| 13/05/2011 | 7,13 | 4,61 | 39 | NR | 18 | 0,1102 | 82 | 80 |
| 27/05/2011 | 6,88 | 10,70 | 138 | 6,14 | 20 | 0,1140 | 59 | 91 |
| 08/06/2011 | 7,56 | 4,04 | 45 | 8,16 | 15 | 0,0686 | 82 | 84 |
| 27/06/2011 | 7,49 | 4,49 | 31 | 7,71 | 15 | 0,0525 | 137 | 125 |
| 08/07/2011 | 6,97 | 3,02 | 22 | 8,11 | 15 | 0,0452 | 147 | 94 |
| 22/07/2011 | 6,96 | 2,81 | 14 | 7,64 | 15 | 0,0462 | 103 | 109 |
| 12/08/2011 | 7,05 | 4,10 | 41 | 8,40 | 15 | 0,0684 | 190 | 96 |
| 30/08/2011 | 7,38 | 3,78 | 45 | 13,10 | 15 | 0,0850 | 162 | 99 |
| 28/09/2011 | 7,57 | 5,05 | 38 | NR | 15 | 0,0932 | 108 | 268 |
| 26/10/2011 | 7,30 | 5,10 | 27 | NR | 20 | 0,0722 | 250 | 272 |
| 23/11/2011 | 7,34 | 4,50 | 30 | NR | 15 | 0,1811 | 375 | 299 |
| 23/01/2012 | 7,22 | 4,33 | 45 | NR | 15 | 0,1434 | 201 | 90 |
| 13/02/2012 | 7,36 | 2,87 | 39 | NR | 20 | 0,1033 | 248 | 161 |
| 05/03/2012 | 7,63 | 3,59 | 42 | NR | 20 | 0,1206 | 205 | 146 |

NR: não realizado

Os valores de pH apresentaram pouca variação entre 6,84 e 7,63, em relação aos valores de turbidez nas coletas de 29 de abril e 27 de maio de 2012 os resultados de turbidez foram de 7,56 e 10,70 uT respectivamente, tendo sido necessário um aumento na dosagem de cloro (20 mgCl₂/L) dos ensaios de PF para obtenção de residual entre 3,0 e 5,0 mg Cl₂.L⁻¹ após 7 dias de tempo de contato, nos demais resultados a turbidez variou de 2,8 a 5,1 uT, os valores de COT variaram de 2,5 a 13,1 mgC .L⁻¹.

Na Figura 1 estão apresentados os resultados de PF para THM comparados a dosagem de cloro em função do período amostrado, não foi observada uma correlação, mas o PF de THM foi maior que 100 $\mu\text{g/L}$ em 76 % das amostra.

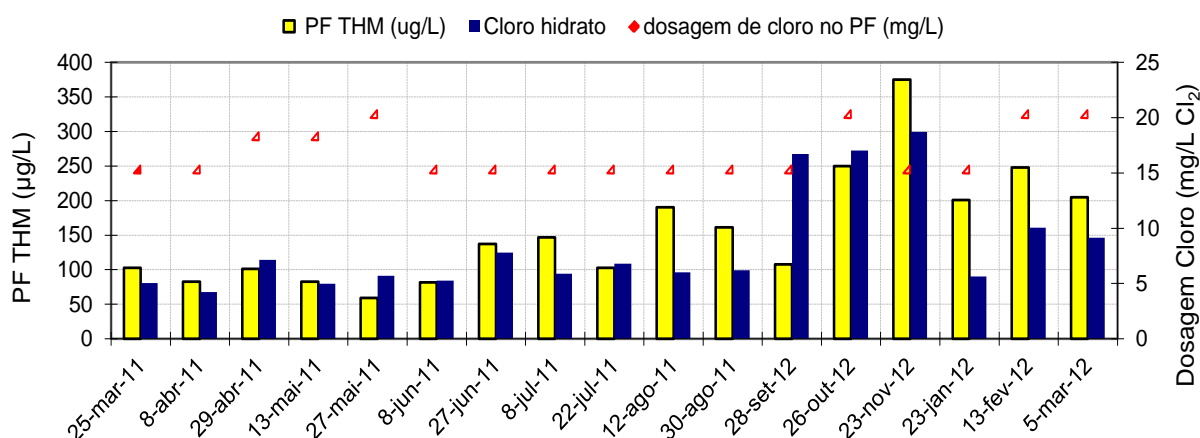


FIGURA 1 Resultados dos ensaios de PF para THM, cloro hidratado e a dosagem de cloro em função do período de amostragem no Manancial A

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de PF de THM e Abs 254nm em função do tempo, uma tímida correlação expressa pelo coeficiente de Pearson resultou em 0,58219, que traduz para uma água bruta com baixa concentração de matéria orgânica dissolvida. Porém não foi observado um aumento significativo de parâmetros que indicam a presença de matéria orgânica e durante os meses de setembro a novembro (2011) houve um incremento nos valores de PF de THM atingindo até 375 $\mu\text{g/L}$ e Cloro hidratado 299 $\mu\text{g/L}$. Estes resultados merecem atenção do sistema de operação da ETA, em relação às dosagens a serem aplicadas na etapa de pré oxidação, para um período do ano em que a qualidade da água do manancial apresentou maior potencialidade para a formação dos subprodutos.

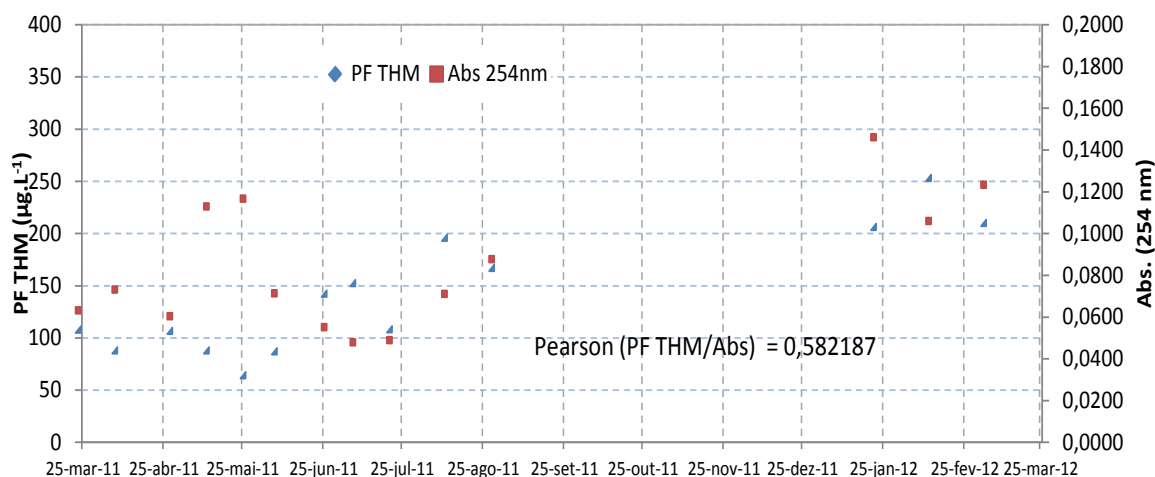


FIGURA 2: Resultados de PF THM e Abs 254nm em função do tempo e o calculo do coeficiente de Pearson com relação PFTHM/Abs para o Manancial A.

Nos resultados de parâmetros de controle do Manancial B não observou-se variações significativas para valores de pH que ficaram entre 6,64 e 7,63, o COT variou de 1,73 a 11,00 mgC.L^{-1} , a turbidez e a cor aparente, apresentaram valores de pico em janeiro e fevereiro, coincidentes com o período de chuvas intensas, com resultados de 103 e 281uT e 169 a 1465uH respectivamente. Neste período foi necessário um aumento na dosagem de cloro para atender metodologia dos ensaios de PF.

TABELA 2 Resultados das caracterizações e dosagens de cloro utilizadas nos ensaios de PF para THM do Manancial B.

| Data coleta | pH | Turbidez (uT) | Cor aparente (uH) | COT (mgC/L) | Dosagem de cloro no PF (mgCl ₂ /L) | Abs 254nm | PF THM (µg/L) | PF Cloro Hidrato (µg/L) |
|-------------|------|---------------|-------------------|-------------|---|-----------|---------------|-------------------------|
| 25/03/2011 | 6,64 | 8,60 | 60 | 1,73 | 10 | 0,0371 | 58 | 36 |
| 08/04/2011 | 6,65 | 13,60 | 66 | 2,76 | 10 | 0,1084 | 38 | 44 |
| 29/04/2011 | 7,42 | 16,80 | 76 | NR | 13 | 0,0376 | 46 | 67 |
| 13/05/2011 | 7,09 | 9,43 | 59 | NR | 13 | 0,0927 | 49 | 50 |
| 27/05/2011 | 7,03 | 7,99 | 45 | 6,04 | 13 | 0,1173 | 74 | 43 |
| 08/06/2011 | 7,47 | 14,9 | 44 | 6,33 | 10 | 0,0251 | 49 | 40 |
| 27/06/2011 | 7,63 | 5,41 | 20 | 7,65 | 10 | 0,0406 | 59 | 66 |
| 08/07/2011 | 7,09 | 3,61 | 25 | 6,62 | 10 | 0,0369 | 75 | 49 |
| 22/07/2011 | 6,87 | 6,11 | 19 | 7,00 | 10 | 0,0589 | 75 | 32 |
| 12/08/2011 | 6,92 | 7,18 | 45 | 2,70 | 10 | 0,0619 | 49 | 54 |
| 30/08/2011 | 7,05 | 6,89 | 47 | 11,00 | 10 | 0,0791 | 124 | 47 |
| 28/09/2011 | 7,17 | 7,17 | 60 | NR | 10 | 0,0810 | 156 | 143 |
| 26/10/2011 | 7,00 | 13,90 | 74 | NR | 15 | 0,0734 | 179 | 263 |
| 23/11/2011 | 7,18 | 16,70 | 103 | NR | 15 | 0,1643 | 162 | 119 |
| 23/01/2012 | 6,72 | 103 | 638 | NR | 15 | 0,2540 | 200 | 124 |
| 13/02/2012 | 7,28 | 281 | 1465 | NR | 25 | 0,2729 | 295 | 161 |
| 05/03/2012 | 7,05 | 22,6 | 169 | NR | 15 | 0,1178 | 110 | 81 |

NR: Não realizado

Na Figura 3, estão apresentados os resultados de PF para THM e cloro hidrato comparadas as dosagens de cloro utilizadas nos ensaios de PF em função tempo para o Manancial B. Destacam-se os resultados de PF para THM com valores acima de 100µg/L a partir de 30 de agosto de 2012, apresentando valores acima de 100 µg/L em 41 % das amostras. Nos demais meses os resultados ficaram abaixo de 100 µg.L⁻¹. Observou-se no mesmo período um aumento no PF de cloro hidrato. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados dos parâmetros de controle

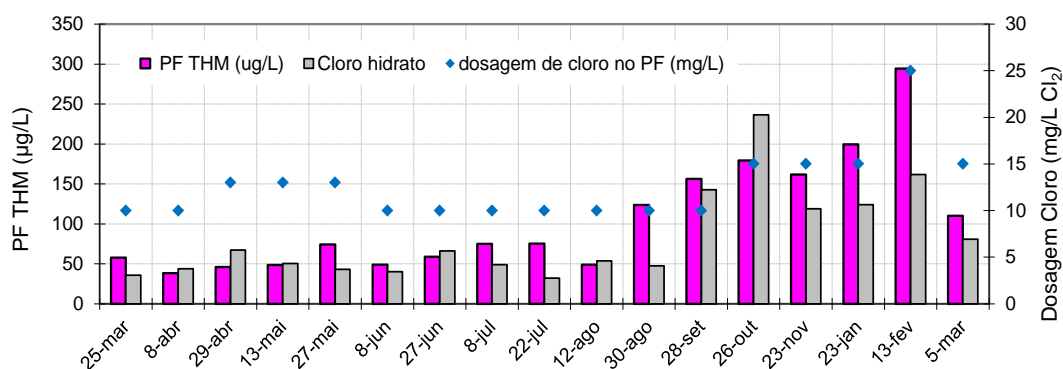


FIGURA 3 Resultados dos ensaios de PF para THM, cloro hidrato e dosagem de cloro em função do período de amostragem no Manancial B.

Na Figura 4 estão apresentados os resultados de PF para THM do Manancial B em função da Abs 254nm, da relação obteve-se um coeficiente de Pearson de 0,7986, indicando que pode haver uma correlação, entre o precursor, representado pela Abs 254nm e o PF de THM no Manancial B.

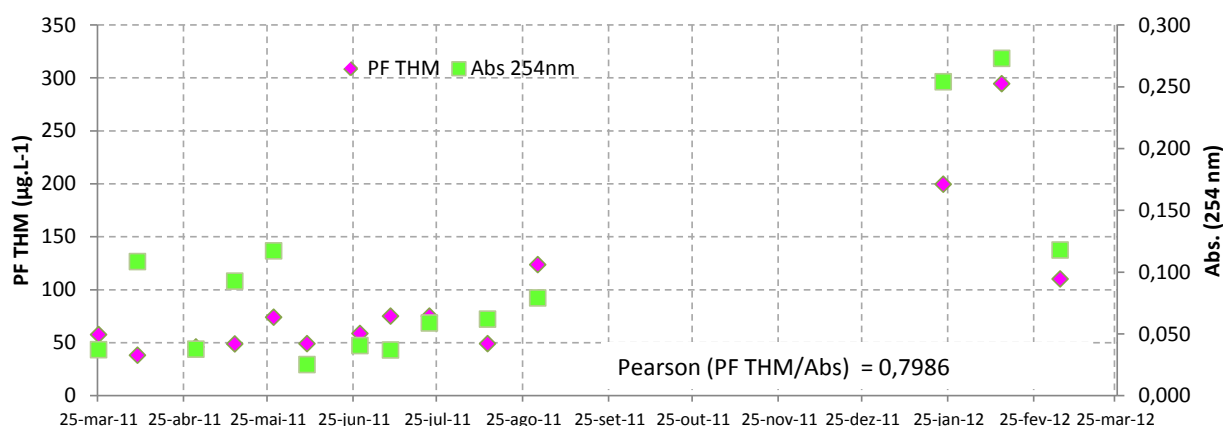


FIGURA 4: Resultados de PF THM e Abs 254nm em função do tempo e o calculo do Coeficiente de Pearson com relação PFTHM/Abs para o Manancial B.

As dosagens excessivas de cloro recomendadas (5710 A e B, APHA *et al.*, 1998) e utilizadas nos ensaios de PF de THM, são menores que as normalmente praticadas nas etapas de pré oxidação (<10 mgCl₂/L) das ETAs A e B. Considerando os valores obtidos de PF para THM entre 40 e 320µg.L⁻¹, ressalta-se pelo alerta com os cuidados no controle da operação das ETA, quanto ao uso excessivo de cloro na etapa de pré oxidação.

CONCLUSÕES

Conclui-se que o potencial de formação dos subprodutos trialometanos nas amostras coletadas no manancial A foi maior quando comparadas com o manancial B, porém a correlação da formação com a Abs 254nm foi melhor para o Manancial B com um coeficiente de Pearson de 0,58219 e 0,7986 respectivamente.

O PF de cloro hidratado também merece destaque pelos valores obtidos acima de 100µg/L, este subproduto não está citado na atual Portaria nº2914 MS de 2011.

Os ensaios de PF dos mananciais podem ser uteis ao sistema, auxiliando a operação das ETA na prevenção da formação de subprodutos orgânicos halogenados, deixando um alerta quanto da necessidade de redução nas dosagens aplicadas na pré oxidação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Method 5710 A e B*, 19th edition, Washington, USA. 1998
2. American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edition. Washington, USA, 2005.
3. BRASIL, Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde (2011). Portaria 2914. 12 de dezembro de 2011, Brasília, Brasil.
4. PASCHOALATO, C. F. P. R.; BUTIÃO, D. F.; LOPES, C. S. G.; SILVA, B. M.; MELLO, T. P. S. *Quantificação simultânea de trialometanos, cloro hidratado, cloropicrina, halocetonas e haloacetônitrilas em água potável*. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, XXXII. Punta Cana, Bávaro: AIDIS, 2010.
5. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 551.1. *Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extracion and gas chromatography with electron-capture detection*. CD-ROM Revisão 1. Ohio, USA, set 1995.