

## **II-306 - AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA FORMAÇÃO DE CLOROFÓRMIO APÓS A CLORAÇÃO DE EFLUENTE DE LODOS ATIVADOS**

**Robson Campos dos Santos Junior<sup>(1)</sup>**

Químico pelo Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ). Mestre em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Coordenador de Controle da Qualidade da CEDAE-RJ.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Domingos Mondin, 315. – Ilha do Governador – Rio de Janeiro – RJ – CEP:21920-060 – Brasil – Tel: (21) 2332-7706 – e-mail:robson-campos@cedae.com.br.

### **RESUMO**

A aplicação de reúso de efluentes de estações de tratamento de esgotos ainda é incipiente no Brasil. Embora se compreenda da necessidade do reúso de efluentes, poucos estudos são conduzidos para avaliar o impacto da formação de subprodutos da cloração de efluentes. THMs são compostos com potencial carcinogênico, e são regulamentadas as suas concentrações para águas de abastecimento. Este estudo realizou uma avaliação da formação de clorofórmio, um composto do grupo dos trihalometanos (THMs), quando alterado o fator tempo de contato com cloro. Clorofórmio é carcinogênico, e pode impactar a saúde através de diversas formas de exposição, uma vez que é volátil. Avaliou-se a influência do tempo de contato na formação de clorofórmio para efluentes nitrogenados de estação de tratamento de esgotos de lodos ativados convencional. Após 24 horas de tempo de contato as concentrações duplicaram na média quando comparados com os valores obtidos após 1 hora de tempo de contato. Os resultados obtidos para concentração de clorofórmio foram baixos, mas deve-se a utilização de efluente nitrogenado. A amônia inibe a formação de THMs. Os resultados demonstram que se deve pesquisar mais sobre os fatores que influenciam a formação dos trihalometanos, sobretudo para efluentes com baixas concentrações de amônia, que oferecem risco potencial para formação elevada de THMs. Os estudos de aplicabilidade do reúso de efluentes devem avaliar o impacto da concentração de THMs na saúde dos envolvidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reúso, cloração, THM, Clorofórmio.

### **INTRODUÇÃO**

A cloração é uma técnica popular e barata para desinfecção de água. É a técnica mais disseminada de desinfecção no Brasil. Suas vantagens são o baixo custo e o largo espectro para desativação de bactérias patogênicas. A desinfecção por cloro traz alguns inconvenientes devido a formação de produtos organoclorados. Cloro reage com material orgânico dissolvido (MOD) e forma diversos subprodutos de desinfecção (DBPs). Entre os principais subprodutos estão os trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos (HAAs).

No grupo dos THMs estão incluídos o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHClBr}_2$ ) e bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ) entre outros compostos. A exposição aos THMs pode resultar em resultados adversos a reprodução e potencializar a formação de câncer nos organismos. (Le Roux et al, 2017).

O clorofórmio é comprovadamente carcinogênico (Zainudin et al, 2017), e os limites estabelecidos nas normas dos diversos países varia entre 25 a 100  $\mu\text{g/L}$  de limite máximo permitido de THM totais em águas de abastecimento. Na desinfecção de águas de abastecimento a formação de THMs é proporcional à quantidade de matéria orgânica dissolvida. A exposição à THM's não se dá apenas através da ingestão de água, mas também devido à volatilização destes compostos. O clorofórmio é particularmente volátil e pode apresentar, portanto, um risco maior a saúde humana. Há uma preocupação crescente com o impacto dos subprodutos da cloração na sociedade. (Le Roux et al, 2017).

Estudos relacionados à formação de THMs em águas residuais são ainda limitados. Estes tem demonstrado que a formação de THM em águas residuais depende de diversos fatores como a presença de amônia, de precursores como iodeto e brometo, da dosagem e tempo de contato com cloro, temperatura e pH. (Zainudin et al, 2017. (Sun et al, 2009)

Sun e colaboradores (2009) estudando a formação de THMs e HAAs após a desinfecção de efluente de uma estação de esgotos de lodos ativados convencional, perceberam que a formação de THM é baixa devido a concentração elevada de amônia. A amônia inibe a reação de formação do cloro com o MOD, favorecendo a produção de cloroaminas. A formação de THM também poderia dar-se através da hidrólise da monocloamina. O HOCL, resultado da hidrólise, reage com MOD para formar os THMs. Contudo, a hidrólise também é inibida pela alta concentração de amônia, que desloca o equilíbrio da equação de hidrólise da cloroamina.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de efluentes de estações de tratamento convencional por lodos ativados foram filtradas e conservadas a 4 °C. O experimento da desinfecção foi conduzido em garrafas de vidro de 110 mL. Cada garrafa foi preenchida com 100 mL de amostra e 1 mL de tampão fosfato como forma de manter o pH a  $7,0 \pm 0,1$ . Adicionaram-se as garrafas 0,5 mL de uma solução de hipoclorito com teor de  $\text{Cl}_2$  de 2%p/p. O objetivo foi de obter uma concentração final de cloro residual de 1,0 mg/L. Foram feitos testes preliminares com as amostras para se chegar à dosagem ideal.

Realizaram-se quatro testes por amostras correspondendo a quatro tempos de contato: 1, 3, 6 e 24 horas. As garrafas foram mantidas em ambiente de temperatura controlada, à 20°C. Após o tempo de contato determinado, alíquotas foram retiradas para frascos específicos da análise de clorofórmio, interrompendo a reação de formação. As amostras foram então encaminhadas para quantificação de clorofórmio.

Quantificou-se a concentração de amônia das amostras para calcular a razão  $\text{Cl}_2:\text{N}$ , uma vez que a concentração de amônia afeta no processo de desinfecção, diminuindo a disponibilidade para a reação de formação de trihalometanos. A DQO das amostras também foi avaliada para realização de uma estimativa da quantidade de MOD.

## RESULTADOS

Os resultados do experimento são apresentados na Figura 1.

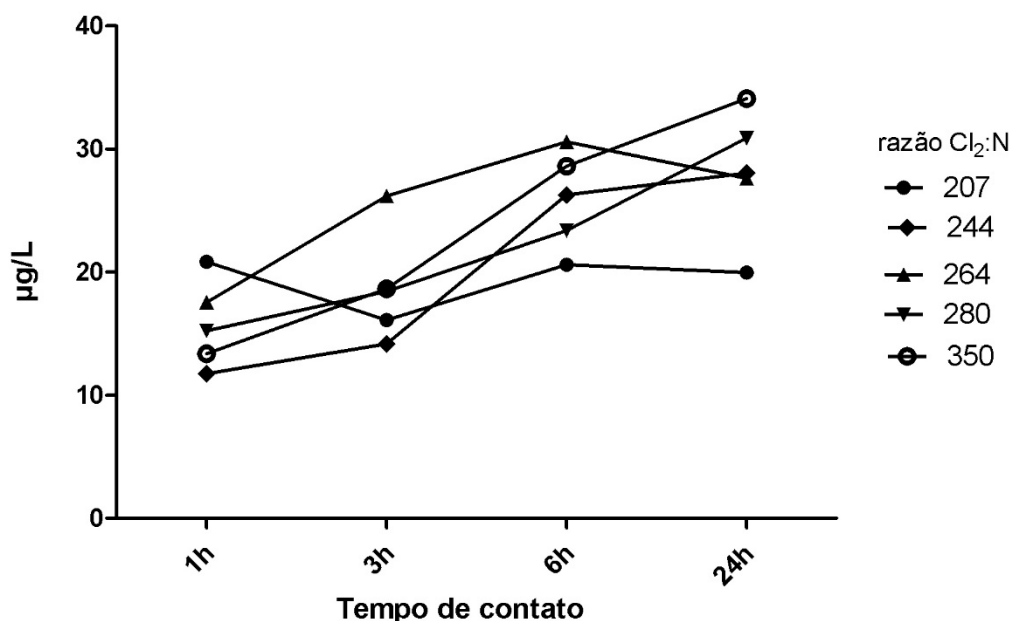


Figura 1: Evolução da concentração de clorofórmio em amostras de efluente de lodos ativados cloradas.

Santos Junior e colaboradores (2016) demonstraram que a formação de trihalometanos é baixa em efluentes de lodos ativados convencionais. O motivo para essa baixa concentração é que a reação para formação de trihalometanos só acontece após a reação preferencial do cloro com a amônia. A disponibilidade de amônia no efluente oferece uma rota reacional preferencial para o cloro residual.

Sun e colaboradores (2009) também chegaram a resultados semelhantes, e notaram que a partir de 10 mg/L de concentração de amônia a formação de THM era inibida.

Os resultados resumidos na Figura 1 reforçam essa tese, uma vez que para razões de  $\text{Cl}_2\text{:N}$  maiores obteve-se uma concentração maior de clorofórmio após 24 horas. A dosagem de cloro foi a mesma para todas as amostras, entretanto a concentração de amônia variou entre 7-14 mg/L. A DQO das amostras variou na faixa de 10-15 mg/L.

O tempo de contato percebe-se é um fator importante na formação do clorofórmio. As concentrações de clorofórmio em geral duplicaram após 24 horas. As concentrações permanecem baixas ainda (menor que 100  $\mu\text{g/L}$ ), mas provavelmente é devido a inibição da concentração elevada de amônia. Entretanto os dados sugerem que para concentrações baixas de amônia, e quando há armazenamento deste efluente clorado, pode-se chegar a valores altos de clorofórmio. Neste caso, mais pesquisas são necessárias para comprovar esta tese.

## CONCLUSÕES

Os dados demonstram a importância do tempo de contato para formação de clorofórmio após a cloração de efluentes de estações de tratamento de lodos ativados convencionais. Mais pesquisas devem ser conduzidas para mensurar em que medida o aumento da concentração de clorofórmio é relevante devido ao tempo de contato para efluentes com baixas concentrações de amônia.

O planejamento para o reúso de efluentes, uma forte tendência no Brasil, deve levar em consideração diversos aspectos como forma de minimizar seu possível impacto sobre o meio ambiente e a saúde dos envolvidos. O reúso de efluentes não é uma panaceia, e como tudo deve haver uma avaliação séria sobre que tipo de desinfecção deve ser utilizada, que tipo de processo de tratamento é mais adequado para esse reúso, e qual a sua aplicação. Por exemplo, uma estação com remoção de nutrientes e que clorasse seu efluente e armazenasse, provavelmente teria um efluente com altas concentrações de clorofórmio, e teria que avaliar a aplicabilidade desse reúso.

Há ainda poucos estudos sobre a toxicidade de efluentes clorados no Brasil, talvez devido à baixa aplicação do reúso no Brasil. Logo pesquisas sob a formação de subprodutos da cloração de efluentes são guias importantes para avaliação e planejamento de projetos de reúso de efluentes de estações de tratamento de esgotos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LE ROUX, J; PLEWA, M.J; WAGNER, E.D; MIHEMAITI, M; DAD, A; CROUÉ, J.P. Chloramination of wastewater effluent: toxicity and formation of disinfection byproducts. *Journal of environmental sciences*, vol.58, p. 135-145, 2017.
2. SANTOS JUNIOR, R.C. MARTINS, S.B; SILVA, T.C.R. Avaliação da formação de trihalometanos na cloração de efluente tratado da estação de tratamento de esgotos Alegria, *Memórias del XXXV Congresso Interamericano da AIDIS*, 2016.
3. SUN, Y.X; WU, Q.Y; HU, H.Y; TIAN, J. Effects of operating conditions on THMs and HAAs formation during wastewater chlorination, *Journal of Hazardous Materials*, ed 168, p. 1290-1295, 2009.
4. ZAINUDIN, F.M; ABU HASAN, H; ABDULLAH, S.R.S. An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.57, p.1-14, 2018.