

**I-152 - INATIVAÇÃO DE COLIFORMES TOTAIS E *Escherichia coli* NO  
PROCESSO DE PRÉ-OXIDAÇÃO, COM CLORO E COM OZÔNIO, EM UMA  
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA)**

**Liane Yuri Kondo Nakada<sup>(1)</sup>**

Possui graduação em Engenharia ambiental pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP (2008) e mestrado em Engenharia civil e ambiental pela UNESP (2012). Cursa doutorado em Engenharia civil pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

**Sidnei Lima Siqueira**

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP (1993), especialização em Engenharia de saneamento básico pela Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo – USP (1999) e mestrado em Engenharia civil pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP (2008). Coordenador das ETA 3 e 4 da Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA).

**Luciana Urbano dos Santos**

Possui graduação em Ciências biológicas pela Pontifícia Universidade Católica de Campinas – PUC-Campinas (1990), mestrado (1997) e doutorado (2007) em Parasitologia pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Docente do Centro Universitário Padre Anchieta – UniAnchieta.

**José Roberto Guimarães**

Possui graduação (1986), mestrado (1990), e doutorado (1995) em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – IQ-UNICAMP; livre-docência (2001) e professor titular (2010) pela Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas – FEC-UNICAMP.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Albert Einstein, 951 - Cidade Universitária Zeferino Vaz – Campinas – SP – CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: +55 (19) 3521-2378 - e-mail: [lianenakada@gmail.com](mailto:lianenakada@gmail.com).

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade de substituição da pré-cloração por pré-ozonização, em uma Estação de Tratamento de Água (ETA), com base nas eficiências de inativação de coliformes totais e *Escherichia coli*. Um total de 42 amostras foram coletadas nas dependências das ETA 3 e 4, controladas pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA) de Campinas – SP, e analisadas por substrato cromogênico e fluorogênico. Na pré-oxidação com cloro ( $C \cdot t$  entre 162 e 648  $\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}$ ), as eficiências de inativação foram, em média, de 4,3 log para coliformes totais, e de 3,5 log para *E. coli*, com remanescentes inferiores ao limite de detecção do método. Na pré-oxidação com ozônio ( $C \cdot t$  entre 0,3 e 3  $\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}$ ), as eficiências de inativação foram, em média, de 2,6 log para coliformes totais, e de 3,1 log para *E. coli*. A viabilidade de substituição de cloro por ozônio, na etapa de pré-oxidação, pode ser atestada, considerando-se que: *i*) ainda haverá uma etapa de desinfecção, que será responsável pela manutenção de desinfetante residual na água tratada; *ii*) os valores de  $C \cdot t$  ( $\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}$ ) para o ozônio são expressivamente inferiores àqueles para o cloro; e *iii*) a eficiência de desinfecção por cloro depende da concentração inicial de coliformes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Organismos indicadores, pré-cloração, pré-ozonização.

## INTRODUÇÃO

É denominado Coliformes totais o grupo constituído por bactérias Gram-negativas, aeróbias e anaeróbias facultativas, capazes de crescer em presença de concentrações relativamente altas de sais biliares, fermentando lactose, produzindo ácido ou aldeído, e a enzima  $\beta$ -galactosidase, dentro de 24 horas, em temperaturas entre 35 e 37 °C. Esse grupo inclui diversos gêneros, tais como *Escherichia*, *Citrobacter*, *Klebsiella* e *Enterobacter* (termotolerantes), além de *Serratia* e *Hafnia*. Coliformes termotolerantes são as bactérias do grupo dos coliformes totais capazes de fermentar lactose em temperaturas mais elevadas (44 – 45 °C). Pode-se diferenciar *Escherichia coli* dos outros gêneros termotolerantes por sua capacidade de produzir indol a partir do aminoácido triptofano, ou pela produção da enzima  $\beta$ -glucuronidase. *E. coli* ocorre em elevados números em

fezes de humanos e de outros animais de sangue quente, esgotos, e águas sujeitas à poluição fecal recente (WHO, 2011).

Muitas bactérias que compõem o grupo dos coliformes totais são heterotróficas, e capazes de se multiplicar em água, solo, e também em sistemas de distribuição de água, principalmente na presença de biofilmes. Desse modo, coliformes totais são usados como indicadores de integridade do sistema de distribuição, e da presença de biofilmes. Por sua vez, *E. coli* é considerado o mais específico indicador de contaminação fecal. Frequentemente, *E. coli* é a espécie predominante na população de coliformes termotolerantes, e por esse motivo, esse grupo é aceito como alternativa para indicação de poluição fecal (WHO, 2011).

No Brasil, a Portaria nº 2914 (Ministério da Saúde, 2011) dispõe sobre o padrão de potabilidade da água, e determina que sistemas de abastecimento de água que utilizam mananciais superficiais devem realizar monitoramento mensal de *Escherichia coli* nos pontos de captação de água; deve ser constatada ausência (em 100 mL) de coliformes totais na saída do tratamento, e de *E. coli* no sistema de distribuição.

O cloro é o desinfetante químico mais empregado em tratamento de água para abastecimento público, em razão de seu amplo espectro de ação antimicrobiana, e da manutenção de residual desinfetante ativo. Devido ao seu elevado potencial de oxidação ( $E^0 = 1,36V$ ), também é aplicado na oxidação de ferro e manganês, controle de sabor e odor, redução de cor, prevenção de crescimento de algas e de biofilmes (USEPA, 1999). Entretanto, a geração de subprodutos nocivos à saúde, e a resistência de determinados patógenos à cloração têm imposto restrições ao uso do referido oxidante (DI BERNARDO E PAZ, 2008; RICHTER, 2009; LIBÂNIO, 2010).

As cloraminas, compostos oriundos da combinação de cloro e amônia, fornecem um residual de cloro combinado ( $NH_2Cl$ ,  $NHCl_2$ ,  $NCl_3$ ), que é mais estável do que o residual de cloro livre ( $HOCl$  e  $OCl^-$ ). Em função do menor poder de desinfecção das cloraminas, quando comparado ao do cloro, elas são utilizadas na desinfecção de água quando a qualidade microbiológica da água é previamente assegurada, por meio da associação com outro desinfetante ou do adequado desempenho dos processos precedentes. Assim, o residual na rede de distribuição é alcançado, minimizando o recrescimento microbiano e a formação de trihalometanos (LIBÂNIO, 2010).

O ozônio tem sido indicado como uma alternativa ao cloro, com potencial de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos, e inativar bactérias, vírus e (oo)cistos de protozoários (DANIEL, 2001; DI BERNARDO E PAZ, 2008; RICHTER, 2009; LIBÂNIO, 2010).

## OBJETIVOS

Comparar as eficiências de inativação de coliformes totais e *Escherichia coli* pelos processos de pré-cloração e pré-ozonização, em uma Estação de Tratamento de Água (ETA); com base nos resultados, avaliar a viabilidade de substituição do cloro pelo ozônio na etapa de pré-oxidação da ETA.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização do presente trabalho, 42 amostras foram coletadas nas dependências das Estações de Tratamento de Água (ETA) 3 e 4, controladas pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA). As ETA 3 e 4 atendem 75 % da população de Campinas – SP, operam em ciclo completo, e empregam cloro residual livre para desinfecção primária (pré-cloração) e cloramina para obtenção de cloro residual. A SANASA estuda a substituição da pré-cloração pela pré-ozonização, visando à redução da formação de subprodutos halogenados, e à degradação de compostos emergentes, como fármacos e hormônios, além da inativação de agentes patogênicos mais resistentes, como os protozoários.

Amostras de água bruta foram coletadas em três pontos da ETA: i) captação do manancial superficial ( $n = 14$ ); ii) após a pré-cloração em planta em escala real ( $n = 14$ ); e iii) após a pré-ozonização em escala piloto ( $n = 14$ ). As amostras foram coletadas em frascos esterilizados, e transportadas ao Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC), da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), para proceder à análise por substrato cromogênico e fluorogênico (Colilert®).

A eficiência dos processos é avaliada com base nos produtos  $C \cdot t$ , sendo:  $C$  a concentração residual de desinfetante e  $t$  o tempo de contato. Também são observadas as concentrações remanescentes de coliformes totais e *Escherichia coli* após pré-oxidação com cloro e com ozônio.

Os valores de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), pH e turbidez (uT) foram fornecidos pela SANASA, no momento da coleta. Todas as análises foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*.

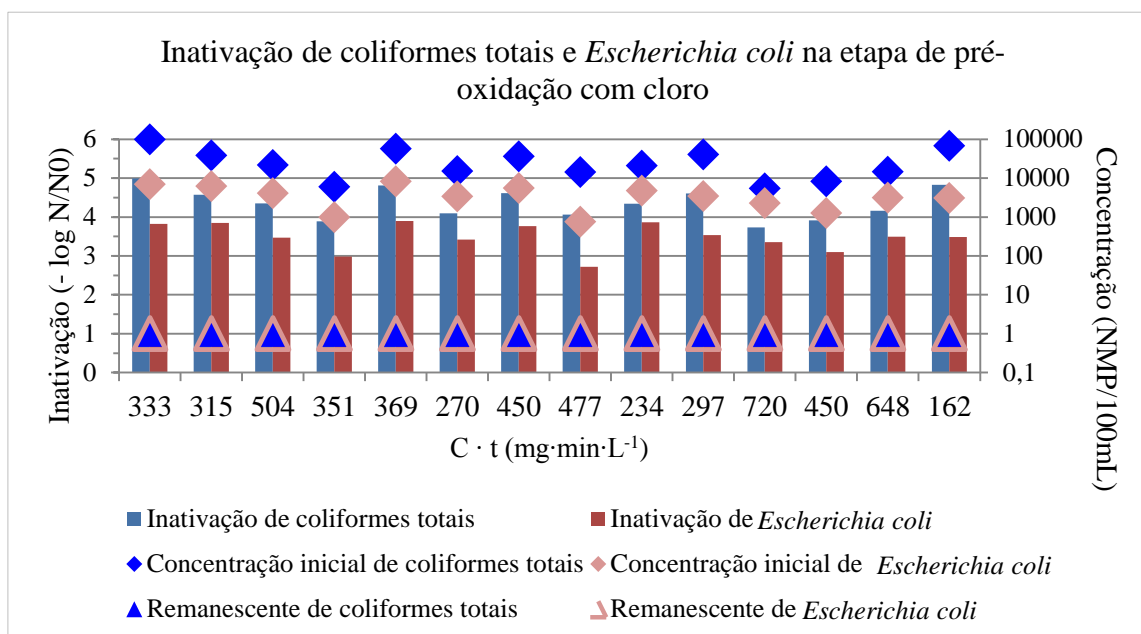
## RESULTADOS

Na Tabela 1 é apresentada a estatística descritiva de parâmetros de qualidade da água bruta coletada do ponto de captação do manancial superficial. Nota-se que, em média, o pH da água bruta mantém-se 7, e as concentrações de coliformes totais e *E. coli* são da ordem de  $10^4$  e  $10^3$  NMP/100mL, respectivamente.

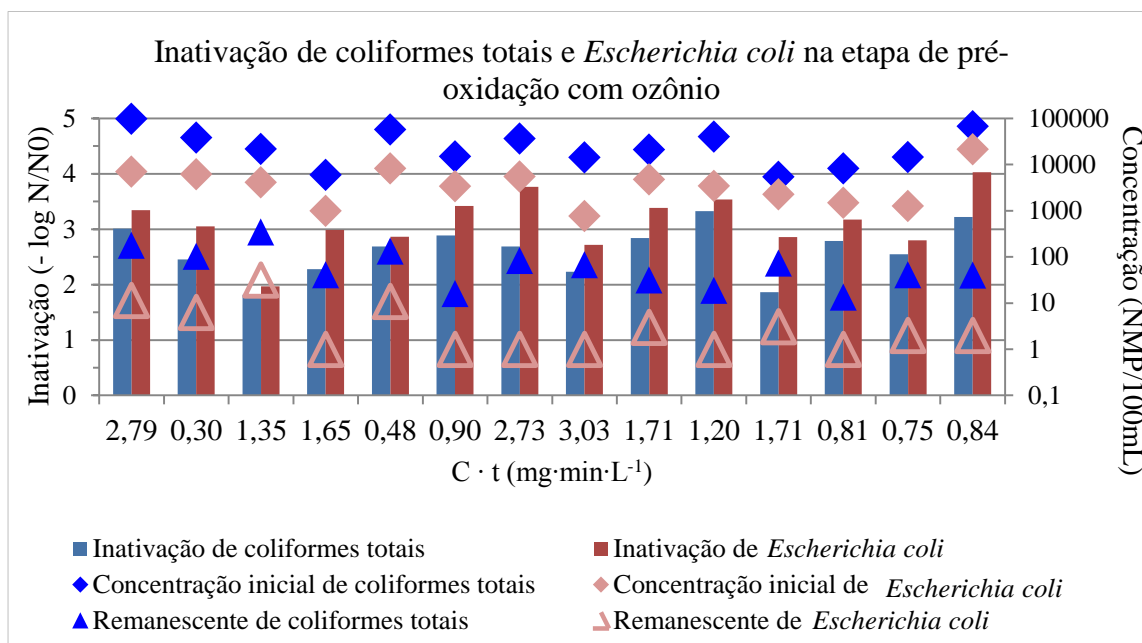
**Tabela 1. Características da água bruta coletada e avaliada neste estudo**

	Temperatura da água ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	Turbidez (uT)	Coliformes totais (NMP/100mL)	<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)
Mínimo	17	6,7	16	$5,4 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^2$
Máximo	26	7,1	35	$9,8 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$
Média	21	7,0	25	$3,2 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^3$

Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas as eficiências de inativação, com base no produto  $C \cdot t$ , e as concentrações remanescentes de coliformes totais e *Escherichia coli* após pré-oxidação com cloro e com ozônio. Em média, as eficiências de inativação de coliformes totais foram de 4,3 log e 2,6 log, com respectivo emprego de cloro e ozônio. As eficiências de inativação de *E. coli* foram, em média, de 3,5 log e 3,1 log, quando aplicados cloro e ozônio, respectivamente.



**Figura 1. Pré-cloração: inativação e remanescentes de coliformes totais e *Escherichia coli***



**Figura 2. Pré-ozonização: inativação e remanescentes de coliformes totais e *Escherichia coli***

A partir da observação das Figuras 1 e 2, as seguintes considerações podem ser feitas: i) a pré-oxidação com cloro proporcionou remanescentes de coliformes totais e *E. coli* menores do que o limite de detecção do método ( $< 1 \text{ NMP}/100 \text{ mL}$ ) em todas as amostras; a pré-oxidação com ozônio resultou em remanescentes de coliformes totais e *E. coli* da ordem de  $9 \cdot 10^2 \text{ NMP}/100 \text{ mL}$  e  $4 \cdot 10^1 \text{ NMP}/100 \text{ mL}$ , respectivamente. Entretanto, o produto  $C \cdot t \text{ (mg} \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$  para o cloro é da ordem de centenas, e para o ozônio da ordem de unidades; e ii) quando do uso do cloro, a eficiência de inativação foi mais elevada para coliformes totais do que para *E. coli*; quando do emprego do ozônio, verificou-se o inverso, uma maior eficiência de inativação foi observada para *E. coli*. Smeets *et al.* (2006) detectaram *E. coli* em 10 de 20 amostras analisadas, após ozonização em escala real, com exposição ao ozônio de até  $1,77 \text{ mg} \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Na Tabela 2 são apresentadas as matrizes de correlação entre os parâmetros físicos da água bruta e a eficiência de inativação de coliformes totais e *Escherichia coli*, na pré-oxidação com cloro e com ozônio.

Quando do emprego do cloro, foram verificadas: i) baixa correlação negativa entre temperatura e eficiência de inativação das bactérias; e baixa correlação positiva entre pH e eficiência de inativação das bactérias. Esses resultados estão de acordo com o esperado, pois a temperatura e o pH da água são inversamente proporcionais, e o aumento da temperatura da água reduz a solubilidade do cloro; e ii) elevadas correlações positivas entre concentração inicial de coliformes totais/*E. coli* e eficiência de inativação de coliformes totais/*E. coli*, indicando que a inativação dessas bactérias por cloro depende de suas respectivas concentrações iniciais. LeChevallier *et al.* (1981) apontam que a desinfecção por cloro é influenciada pela densidade inicial de coliformes.

Quando utilizado ozônio, foram conferidas baixas correlações: i) positiva entre temperatura e eficiência de inativação de coliformes totais/*E. coli*; e ii) negativa entre pH e eficiência de inativação de coliformes totais/*E. coli*. Considerando-se que as variações de temperatura e pH das amostras analisadas são muito baixas, esses resultados podem indicar que o aumento de pH causa diminuição da eficiência de inativação por ozônio, e que, portanto, o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) não favorece a inativação, nas condições estudadas no presente trabalho. Hunt e Mariñas (1999) concluíram que o ozônio molecular é a espécie responsável pela inativação de *E. coli*.

**Tabela 2. Matrizes de correlação entre os parâmetros físicos da água bruta e a eficiência de inativação de coliformes totais e *Escherichia coli***

	Temperatura da água (°C)	pH	Turbidez (uT)	Coliformes totais (N0)	Coliformes totais (- logN/N0)	<i>Escherichia coli</i> (N0)	<i>Escherichia coli</i> (- logN/N0)
<b>Cloro livre</b>	Temperatura da água (°C)	1					
	pH	<b>-0,545</b>	1				
	Turbidez (uT)	0,066	-0,071	1			
	Coliformes totais (N0)	-0,320	0,160	0,182	1		
	Coliformes totais (- logN/N0)	<b>-0,350</b>	0,053	0,283	<b>0,924</b>	1	
	<i>Escherichia coli</i> (N0)	-0,575	0,061	0,047	0,696	0,789	1
	<i>Escherichia coli</i> (- logN/N0)	<b>-0,382</b>	-0,132	0,087	0,585	0,709	<b>0,909</b>
<b>Ozônio</b>	Temperatura da água (°C)	1					
	pH	<b>-0,545</b>	1				
	Turbidez (uT)	0,066	-0,071	1			
	Coliformes totais (N0)	-0,320	0,160	0,182	1		
	Coliformes totais (- logN/N0)	<b>0,247</b>	<b>-0,343</b>	-0,009	0,441	1	
	<i>Escherichia coli</i> (N0)	0,095	0,148	0,057	<b>0,666</b>	0,457	1
	<i>Escherichia coli</i> (- logN/N0)	<b>0,419</b>	<b>-0,269</b>	-0,156	0,176	<b>0,769</b>	0,501

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados apresentados, é possível inferir que: i) a bactéria *Escherichia coli* é mais sensível ao ozônio, e mais resistente à desinfecção por cloro, do que os outros gêneros que compõem os coliformes totais; e ii) a inativação de coliformes totais e *Escherichia coli* ocorre, principalmente, via ozônio molecular.

A pré-oxidação com ozônio proporciona eficiências de inativação de cerca de 3 log para coliformes totais, e de até 4 log para *E. coli*, reduzindo consideravelmente a concentração dessas bactérias na água bruta, com valores de C-t de até 3 mg·min·L<sup>-1</sup>. Desse modo, pode-se atestar a viabilidade de substituição de pré-cloração por pré-ozonização na ETA estudada, considerando-se que ainda haverá uma etapa de desinfecção, que será responsável pela manutenção de desinfetante residual na água tratada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION/AMERICAN WATER AND WASTEWATER ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>nd</sup> ed., Baltimore, Maryland, USA. 1496p.
2. DANIEL, L.A. (Coordenador). (2001) Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. São Carlos: Rima Editora. 139p.
3. DI BERNARDO, L.; PAZ, L.P.S. (2008) Seleção de tecnologias de tratamento de água. São Carlos: LDIBE LTDA. 878p.
4. HUNT, N.K.; MARINHAS, B.J. (1999) Inactivation of *Escherichia coli* with ozone: chemical and inactivation kinetics. **Water Research**, v. 33, n.11, pp. 2633-2641.
5. LeCHEVALLIER, M.W., EVANS, T.M., SEIDLER, R.J. (1981) Effect of turbidity on chlorination efficiency and bacterial persistence in drinking water. **Applied Environmental Microbiology**, v. 42, n. 1, pp. 159-167.

6. LIBÂNIO, M. (2010) Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Campinas: Editora Átomo. 494p.
7. RICHTER, C.A. (2009) Água: métodos e tecnologias de tratamento. São Paulo: Blucher. 340 p.
8. SMEETS, P.W.M.H.; VAN DER HELM, A.W.C.; DULLEMONT, Y.J.; RIETVELD, L.C.; VAN DIJK, J.C.; MEDEMA, G.J. (2006) Inactivation of *Escherichia coli* by ozone under bench-scale plug flow and full-scale hydraulic conditions. **Water Research**, v.40, pp.3239-3248.
9. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). (1999) Alternative disinfectants and oxidants – Guidance manual.
10. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). (2011) Guidelines for drinking water quality, 4<sup>th</sup> ed. 564p.