

I-106 - INFLUÊNCIA DA ESTIAGEM PROLONGADA NA QUALIDADE DA ÁGUA DE MANANCIAIS E SEUS EFEITOS NO TRATAMENTO

Luiz Di Bernardo⁽¹⁾

Professor Titular aposentado do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professor da Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP. Diretor da Hidrosan.

Angela Di Bernardo Dantas

Engenheira Civil com Mestrado, Doutorado e Pós-doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP. Diretora da Hidrosan.

Cristina Filomena P. Rosa Paschoalato

Engenheira Química com Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto - UNAERP.

Paulo Eduardo Nogueira Voltan

Engenheiro Civil com Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos - EESC-USP. Gerente de Projetos da Hidrosan.

Juliana Garcia

Engenheira Ambiental e Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos - EESC-USP. Engenheira da Hidrosan.

Endereço⁽¹⁾: Av. São Carlos, 2205 salas 106/107 São Carlos/SP; e-mail: luizdiber@hotmail.com

RESUMO

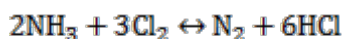
Devido à escassez hídrica enfrentada na região Sudeste do Brasil ao longo do ano de 2014, muitos mananciais tiveram sua qualidade significativamente piorada, passando a apresentar elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, de carbono orgânico total, de metais e de organismos patogênicos, configurando uma condição de reuso indireto preocupante, em função dos riscos sanitários envolvidos no tratamento de águas desta natureza em ETAs de ciclo completo. Uma das alternativas para a remoção de amônia em água é a cloração ao "break point". Neste estudo, foram feitos ensaios de pré-oxidação com cloro, precedidos ou não da aplicação de dióxido de cloro, oxidante com poder de oxidação e de inativação de patogênicos superior ao do cloro. A pré-oxidação com dióxido de cloro antecedendo à aplicação do cloro mostrou-se vantajosa, pois houve redução de 18% da dosagem de cloro necessária para a condição de "break point"; entretanto, as dosagens de cloro necessárias superaram 100 mg Cl₂/L, valor muito superior à capacidade de dosagem usualmente empregada nas ETAs nas etapas de pré, inter e pós-cloração. Os resultados alertam para a necessidade de preservação das águas dos mananciais para que as ETAs em ciclo completo, existentes na maioria das cidades do Sudeste, tenham condições de produzir água sem riscos à saúde da população.

PALAVRAS-CHAVE: Estiagem, nitrogênio amoniacal, amônia, cloração ao break point, cloro, dióxido de cloro.

INTRODUÇÃO

Os métodos de tratamento para remoção de amônia em água incluem nitrificação-desnitrificação, cloração ao "break point", cloração-descloração (formação e remoção de cloraminas), air/steam stripping, troca iônica (zeólitas) e alguns processos de membranas. Em ETAs, uma das alternativas é a cloração ao "break point", visto que na maioria delas existe a instalação de cloro, que é usado principalmente na desinfecção final da água e garantia do residual exigido pela Portaria 2914 na rede de abastecimento (BRASIL, 2011).

Quando a água em estudo possui nitrogênio amoniacal, é predominante a formação de monocloramina para Cl₂/NH₃-N < 5. Com o aumento da dosagem de cloro aplicado à água em estudo, de modo que a relação Cl₂/NH₃-N permaneça inferior a 7,6, resulta uma mistura de NHCl₂ e NH₂Cl, com parte do nitrogênio amoniacal oxidado pelo cloro a NO₃⁻ e N₂, sendo que a soma dos teores residuais de cloro nessas condições resulta inferior à dosagem de cloro aplicada. Para Cl₂/NH₃-N = 7,6 ocorre, teoricamente, a oxidação de toda amônia disponível, segundo a reação simplificada apresentada a seguir:



A dosagem de cloro para a qual ocorreria a oxidação de toda amônia disponível é denominada "Dosagem ao "break point", pois daí em diante, com aumento da dosagem de cloro aplicado, há aumento correspondente do cloro residual livre. Na realidade, a relação $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$ referente à "Dosagem ao "break point" pode resultar superior a 7,6, pois outros compostos que demandam cloro livre podem também estar presentes na água em estudo, tais como cal hidratada, carbonato de sódio, ácido sulfídrico, ferro, manganês e outros metais, matéria orgânica natural etc.

Com o aumento da dosagem de cloro aplicada, há diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal, porém, a soma do nitrogênio amoniacal remanescente com o nitrogênio das cloraminas permanece constante. O ponto máximo da curva acontece quando toda a amônia disponível foi combinada com o cloro aplicado, formando cloraminas. Com o aumento da dosagem de cloro aplicada, as cloraminas são oxidadas e destruídas, formando N_2 , HCl , etc. O ponto correspondente à concentração mínima de cloro residual, referente à "Dosagem ao "break point", é atingido quando há destruição total das cloraminas.

Em geral, com a diminuição do pH e aumento da relação $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$, a molécula de amônia torna-se mais clorada, na sequência: amônia, monoclорamina, dicloramina e tricloramina. Dentre as cloraminas, a dicloramina é a de maior poder de desinfecção, porém, a sua formação, assim como a de tricloramina, não é desejável, pois tais compostos conferem sabor e odor à água, dificultando sua ingestão pelo ser humano. Além do pH e da relação $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$, o tempo decorrido após a adição de cloro em água contendo amônia é outro fator a ser considerado na formação de cloraminas. Estes compostos organo-clorados são indesejáveis por seu baixo poder de inativação de microrganismos.

O objetivo do trabalho é apresentar os resultados de investigação de amostra de água de um manancial poluído e contaminado, coletada na época de estiagem prolongada visando à oxidação de amônia com cloro somente e com dióxido de cloro e cloro em conjunto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e caracterização de amostra de água bruta para o estudo

A água de estudo foi coletada em agosto de 2014, mês considerado típico de estiagem. Nesta ocasião, a vazão do rio atingiu valores próximos a $8 \text{ m}^3/\text{s}$, muito abaixo da faixa observada em anos anteriores, de 30 a $60 \text{ m}^3/\text{s}$. Na Figura 1 são apresentadas fotos do rio em agosto de 2013 e em agosto de 2014 no dia da coleta da água de estudo.

A baixa vazão no período de coleta, com consequente redução da capacidade de diluição e de autodepuração deste manancial, e a continuidade de lançamentos a montante da captação da ETA de efluentes urbanos e industriais, com ou sem tratamento prévio, acarretou piora significativa da qualidade da água em relação aos anos anteriores, apresentando elevadas concentrações de carbono orgânico total, nitrogênio amoniacal, fósforo, coliformes, dentre outros parâmetros.

A amostra foi caracterizada e os valores comparados aos permitidos para rios Classe 2 - CONAMA 357



Agosto 2013



Agosto 2014

Figura 1: Foto do local de coleta de água de estudo em agosto de 2013 e em agosto de 2014

Oxidantes

Foram usados o cloro e o dióxido de cloro nos ensaios com o uso dos seguintes produtos comerciais:

- Hipoclorito de Sódio Comercial: amostra do produto comercial líquido, 12% NaClO, produzido pela SUZANIL Produtos Químicos Ltda.; solução preparada com concentração de cloro livre em torno de 1,2 g Cl₂ /L;
- Dióxido de cloro: amostra da solução de dióxido de cloro produzida pela NALCO And ECOLAB Company; solução com concentração de dióxido de cloro livre em torno de 1000 mg ClO₂/L.

Parâmetros analisados nos ensaios de oxidação

Na Tabela 1 são apresentados os principais parâmetros avaliados nos ensaios de oxidação, seus métodos de medição e limites de detecção.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos, equipamentos, unidades, métodos de medição e limites de detecção

Parâmetro/Equipamento	Unidade	Método	Limite de detecção (LDM)
Nitrogênio Amoniacal/ Espectrofotômetro de leitura direta, modelo DR/2000, marca Hach	mg N-NH ₃ /L	Destilação prévia Espectrofotométrico com reagente de Nessler	0,001
Cloro livre/ Espectrofotômetro de leitura direta, modelo DR/2000, marca Hach	mg Cl ₂ /L	Espectrofotométrico *	0,1
Cloro total/ Espectrofotômetro de leitura direta, modelos DR/2000, marca Hach	mg Cl ₂ /L	Espectrofotométrico *	0,1
Dióxido de cloro/ Espectrofotômetro de leitura direta, modelos DR/2000, marca Hach	mg ClO ₂ /L	Espectrofotométrico *	0,1

* Segundo APHA (2005) – *Standard Methods*.

Ensaio de oxidação

Foram realizados ensaios de bancada de pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro separadamente e, posteriormente com ambos os oxidantes, utilizando-se uma mesa agitadora com frascos de 500 mL. Foi fixado o tempo de contato e variada a dosagem de cada oxidante, primeiramente com o dióxido de cloro para se obter a demanda para o residual de 0,2 mg ClO₂/L (Ensaio 1); em seguida foi feito o ensaio com o cloro (Ensaio 2) e finalmente, o ensaio 3 com a dosagem de dióxido de cloro definida no ensaio 1 e variada a dosagem de cloro.

Os tempos de contato dos ensaios 1 e 2 foram fixados em 15 min e no Ensaio 3, o tempo total de oxidação foi de 30 min, sendo 15 min com o dióxido de cloro e 15 min com o cloro.

As principais características dos ensaios são apresentadas a seguir:

Ensaio 1: Determinação da demanda de dióxido de cloro

- Equipamento: mesa agitadora;
- Oxidante: dióxido de cloro;
- Tempo de contato: 15 min;
- Dosagens de dióxido de cloro: 1,0 a 10,0 mg ClO_2/L ;
- Parâmetro: dióxido de cloro residual.

Ensaio 2: Determinação da dosagem de cloro ao "break point" - Pré-oxidação apenas com cloro

- Equipamento: mesa agitadora;
- Oxidante: cloro;
- Tempo de contato: 15 min;
- Dosagens de cloro: 12,0 a 129,6 mg Cl_2/L ;
- Parâmetros: cloro total, cloro livre e nitrogênio amoniacal.

Ensaio 3: Determinação da dosagem de cloro ao "break point" - Pré-oxidação com dióxido de cloro e cloro

- Equipamento: mesa agitadora;
- Oxidante: dióxido de cloro e cloro;
- Tempo de contato: 15 min (dióxido de cloro) + 15 min (cloro);
- Dosagem de dióxido de cloro: demanda obtida no Ensaio 1;
- Dosagens de cloro: 10,7 a 108,0 mg Cl_2/L ;
- Parâmetros: cloro total, cloro livre e nitrogênio amoniacal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi efetuada a caracterização física, química e microbiológica da amostra e comparados com os valores de rios classe 2 do CONAMA 357 (Tabela 2).

Na Tabela 2 encontram-se destacados alguns parâmetros que evidenciam o elevado nível de contaminação deste manancial. O valor de nitrogênio amoniacal encontrado indica que são necessárias dosagens elevadas de cloro para atingir o "break point". Outro parâmetro alarmante é o carbono orgânico total de 20 mg/L.

De modo geral, os valores encontrados são típicos de mananciais que recebem efluentes domésticos e industriais não tratados, caracterizando o tratamento desta água na ETA em uma condição de reuso potável indireto não planejado (RPINP), conforme HESPANHOL, 2015.

Tabela 2: Características físicas, químicas e biológicas da amostra do rio estudado e comparação com valores da Resolução CONAMA 357/2005

Parâmetro	Amostra (11/08/14)	VMP CONAMA 357/2005 *	Parâmetro	Amostra (11/08/14)	VMP CONAMA 357/2005 *
pH	7,58	6,0 a 9,0	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	32	NE
Turbidez (uT)	23	100	Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	442	500
Cor aparente (uH)	333	NE	Surfactantes (mg/L)	<0,01	0,5
Cor verdadeira (uH)	115	75	Índice de Fenóis (mg/L)	<0,001	0,003
Carbono Orgânico Total - COT (mg/L)	20,5	NE	DQO (mg/L)	88	NE
Oxigênio Consumido (mg/L)	21,7	NE	DBO 5 dias a 20°C (mg/L)	20	5
Absorbância em 254nm (cm-1)	0,419	NE	Alumínio (mg/L)	<0,01	0,1
Condutividade Elétrica (µS/cm)	567	NE	Arsênio (mg/L)	<0,001	0,01
Dureza Total (mg/L)	76	NE	Cobre (mg/L)	<0,01	0,009
Alcalinidade (mg/L)	217	NE	Chumbo (mg/L)	<0,01	0,01
Sulfato (mg/L)	99	250	Cálcio (mg/L)	17,32	NE
Cloretos (mg/L)	94	NE	Ferro (mg/L)	0,69	0,3
NTK (mg/L)	14,4	NE	Magnésio (mg/L)	6,15	NE
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	8,5	2,0, para 7,5 < pH ≤ 8,0	Manganês (mg/L)	0,2	0,1
Nitrogênio Orgânico (mg/L)	5,9	NE	Níquel (mg/L)	<0,01	0,025
Nitrato (mg/L)	3,2	10	Sódio (mg/L)	98,8	NE
Nitrito (mg/L)	0,024	1	Zinco (mg/L)	0,074	0,18
Fosfato (mg/L)	0,3	NE	Coliformes Totais (NMP/100mL)	1,3 x 10 ⁵	NE
Fósforo (mg/L)	0,1	0,1	E. coli (NMP/100mL)	1,25 x 10 ⁵	1000
Sólidos Totais (mg/L)	474	NE			

* VMP: valores máximos permitidos para rios de classe 2 pela Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005);
NE: não estabelecido;

Ensaio 1

Com a dosagem de dióxido de cloro aplicado de 4,0 mg/L, o residual resultou em torno de 0,2 mg CLO₂/L. Assim, essa dosagem foi fixada para a realização do ensaio 2, cujos resultados são mostrados na Figura 2.

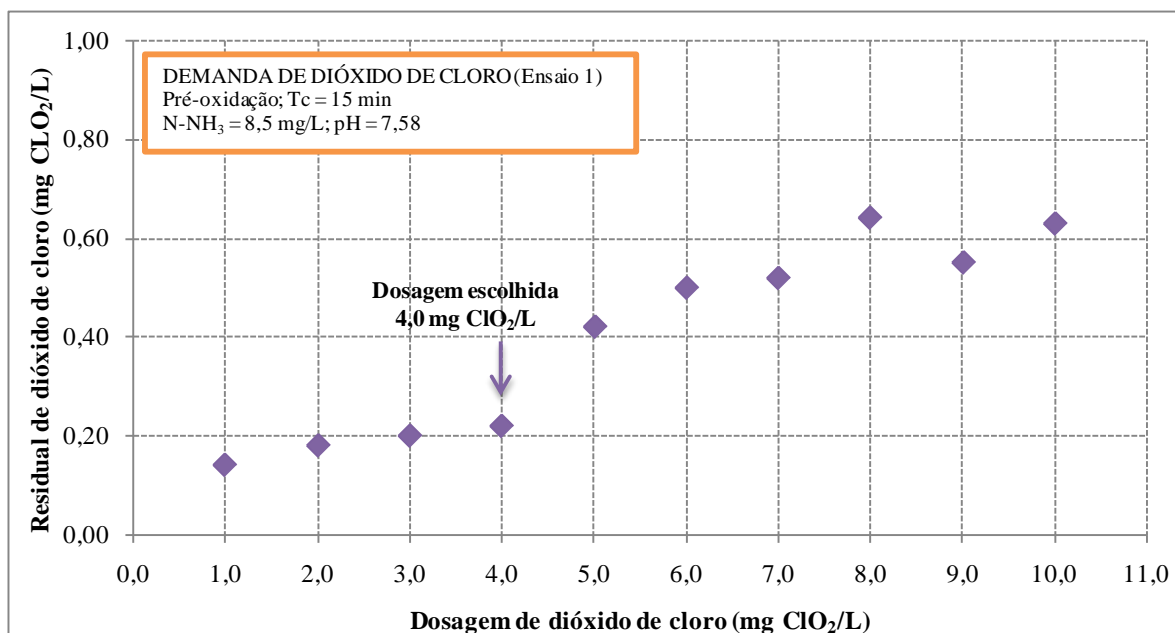


Figura 2: Residual de dióxido de cloro em função da dosagem de dióxido de cloro aplicada

Ensaio 2

A Figura 3 mostra a variação da concentração de cloro residual (livre e total) em função da dosagem de cloro aplicado para a água estudada.

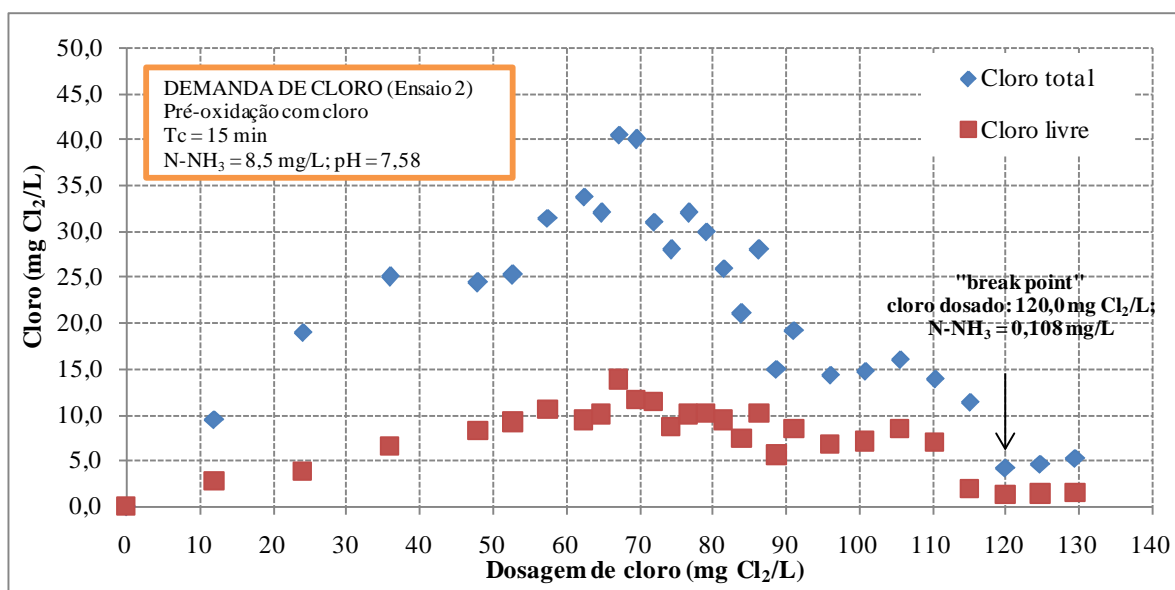


Figura 3: Concentração de cloro livre e cloro total em função da dosagem de cloro aplicada (tempo de contato = 15 min; nitrogênio amoniacal da água de estudo = 8,5 mg N-NH₃/L; pH da água bruta = 7,6)

A dosagem de cloro necessária para atingir a condição de "break point", com oxidação quase que total do cloro combinado e consequentemente eliminação do nitrogênio amoniacal (residual de 0,108 N-NH₃ mg/L) foi de 120,0 mg Cl₂/L.

Considerando a geração máxima de cloro combinado de 28,4 mg/L (dosagem aplicada de cloro de 70,0 mg Cl₂/L), resulta a relação de Cl₂/N-NH₃ em torno de 3,3 com provável formação de monocloramias até esta

dosagem de cloro, visto que de acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), este composto é obtido em poucos segundos para valores de pH entre 7 e 9 e relação $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_3$ menor que 5.

Ensaio 3

A Figura 4 mostra a variação da concentração de cloro residual (livre e total) em função da dosagem de cloro aplicado para a água bruta submetida a oxidação prévia de 15 min com dióxido de cloro (dosagem de 4,0 mg ClO_2/L obtida no Ensaio 1).

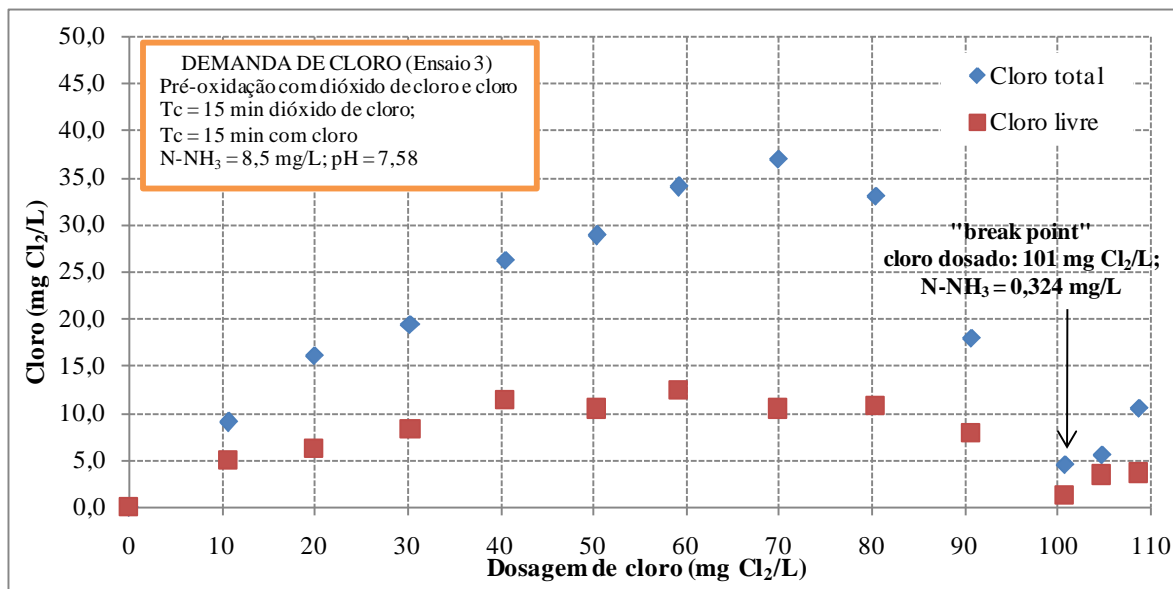


Figura 4: Concentração de cloro livre e cloro total em função da dosagem de cloro aplicada após a pré-oxidação com dióxido de cloro
(tempo de contato = 15 min com dióxido de cloro; tempo de contato = 15 min com cloro ; nitrogênio amoniacal na amostra de água bruta = 8,5 mg $\text{N-NH}_3/\text{L}$; pH da água bruta = 7,6)

Nesta condição, a dosagem de cloro necessária para atingir a condição de "break point" foi de 101,0 mg Cl_2/L , com redução da ordem de 18% da dosagem de cloro obtida no Ensaio 2. A concentração máxima de cloro combinado resultou da mesma ordem de grandeza do Ensaio 2 (26,6 mg/L), com provável predominância de formação de monocloraminas no trecho crescente da curva.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Em função da severa estiagem que assolou a região Sudeste do Brasil em 2014, ocorreu a deterioração da qualidade da água de muitos mananciais superficiais, com aumento significativo da concentração de metais, de carbono orgânico total, de nitrogênio amoniacal e de organismos, dentre outros, com implicações alarmantes nas Estações de Tratamento de Água em ciclo completo.

Neste trabalho, foi investigada a pré-oxidação com dois oxidantes, cloro e dióxido de cloro, associados ou não, visando à obtenção das dosagens mínimas de cloro para destruição total das cloraminas (dosagens ao "break point"). A pré-oxidação com dióxido de cloro antecedendo à aplicação do cloro mostrou-se vantajosa, pois houve redução de 18% da dosagem de cloro necessária para a condição de "break point". Além do mais, o emprego deste oxidante minimiza os riscos sanitários em função da elevada eficiência na inativação de patógenos em relação ao cloro, e poderá reduzir a formação de subprodutos orgânicos halogenados decorrentes da combinação do cloro com precursores existentes na água bruta.

Recomenda-se que sejam investigadas outras técnicas para remoção do nitrogênio amoniacal ou do cloro combinado (zeólitas, resinas de troca iônica, membranas filtrantes e carvão ativado), visto que mesmo com a aplicação do dióxido de cloro, a dosagem de cloro resultou elevada, da ordem de 100 mg Cl_2/L , muito acima da capacidade de dosagem dos sistemas de cloro existentes em ETAs.

Os resultados alertam para a necessidade de preservação das águas dos mananciais, para que as ETAs em ciclo completo existentes na maioria das cidades do Sudeste, tenham condições de produzir água que não irá oferecer riscos à saúde da população. Além do nitrogênio amoniacal, o carbono orgânico total e os organismos patogênicos representam um risco para fins potáveis. Ressalta-se que nestas condições, mesmo que a água produzida esteja em conformidade com a Portaria 2914 (BRASIL, 2011), existe um risco envolvido nos usos para fins potáveis em função das elevadas concentrações de COT, que são uma medida indireta dos compostos orgânicos presentes na água, incluindo os microcontaminantes como fármacos, agrotóxicos e seus subprodutos/metabólitos, também denominados de disruptores endócrinos, comprovadamente tóxicos aos seres humanos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, (2005). American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation.. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th edition, Washington, USA.
2. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2005). Resolução nº 357, 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 março de 2005. Seção 1, p. 58-63.
3. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial (da) República Federativa do Brasil. Poder executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011.
4. DI BERNARDO, L, DANTAS, A. D. B (2005). Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. São Carlos : Rima Editora, v.2. p.1584.
5. DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B., VOLTAN, P. E. N. (2011). Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em Estações de Tratamento de Água. Ed. LDiBe, São Carlos, Brasil.
6. HESPANHOL, I. (2015). A Inexorabilidade do reúso potável direto. Revista DAE. pg 63-82. n. 198, Volume 63, janeiro/abril.
7. HIDROSAN ENGENHARIA. Relatório técnico do Estudo de Tratabilidade de Água e Projeto Básico de Reforma e Ampliação de Estação de Tratamento de Água para a vazão de 1000 L/s. 385 pg. São Carlos, Brasil, 2014.