

I-159 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO NO TRATAMENTO DE ÁGUA EM CICLO COMPLETO COM APLICAÇÃO DE CLORO E DIÓXIDO DE CLORO NA PRÉ E INTER-OXIDAÇÃO

José Guilherme Pascoal de Souza⁽¹⁾

Engenheiro Químico, Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP e Pós Graduado em Gestão de Projetos pela ESALQ-USP.

Angela Di Bernardo Dantas

Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP) e Docente pela UNAERP - Ribeirão Preto-SP

Thais do Prado Silva

Aluna de iniciação científica do curso de Engenharia Química pela Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP- Ribeirão Preto-SP

Junia Babone Saraiva

Aluna de iniciação científica do curso de Engenharia Química pela Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP- Ribeirão Preto-SP

Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato

Engenheira Química, Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP) e Docente pela UNAERP - Ribeirão Preto-SP

Endereço⁽¹⁾: Rua triunfo, nº 1259 apto.64 Jd.Botânico Ribeirão Preto – SP; CEP: 14021-612. Tel.: (16) 981063022 E-mail: jsouza@unaerp.br

RESUMO

Muitos cursos de água usados como fonte de abastecimento de água apresentam cor verdadeira elevada devido à presença de matéria orgânica dissolvida (MOD) e turbidez baixa. No tratamento de água com estas características em ciclo completo, para obtenção de cor aparente inferior a 15 uH na água tratada (valor máximo permitido pela Portaria de Consolidação nº 5/2017), muitas vezes é usada a pré-oxidação com o cloro, ocorrendo à formação de subprodutos orgânicos halogenados (SOH) nocivos à saúde, tais como os trihalometanos (TAM), os ácidos haloacéticos (AHA), as halocetonas, os haloaldeídos, as halopiridinas e o tricloroacetaldeído, entre outros. Destes SOH, os TAM e os AHA estão na Portaria de Consolidação nº 5/2017. Com o objetivo de incentivar o uso da inter-oxidação e/ou de oxidantes alternativos ao cloro para minimizar a formação dos SOH, este trabalho investigou a remoção de COD em água com MOD, com os oxidantes cloro e dióxido de cloro nas etapas de pré e inter-oxidação. Os resultados médios obtidos de COD na água bruta estudada são da ordem de 20,03 mg/L, a remoção de COD na pré-oxidação e inter-oxidação com cloro apresentou redução que variou de 74,28% a 82,79% enquanto que na pré-oxidação e inter-oxidação com dióxido de cloro apresentou redução que variou de 83,73% a 84,78%. O uso do dióxido de cloro pode ser uma alternativa interessante, pois além de ser um oxidante mais forte que o cloro, os resultados obtidos comprovaram maior redução de COD, além de contribuir na redução da formação de SOH, garantindo a produção de água em conformidade com o novo padrão de potabilidade brasileiro, Portaria de Consolidação nº 5/2017.

PALAVRAS CHAVE: Pré-Oxidação, Inter-Oxidação, Cloro, Dióxido de Cloro, Ciclo Completo.

INTRODUÇÃO

O problema relacionado com a presença de substâncias húmicas (SH) ocorre em diversos mananciais, desde a região norte (Rio Negro no Amazonas e Lago Bolonha em Belém), nordeste (açudes Gavião e Castanhão no Ceará, Extremoz e Jiqui no Rio Grande do Norte e Pedra do Cavalo na Bahia), centro-oeste (lago Rio Descoberto em Brasília e Rio Paraguai em Cáceres – MT), sudeste (lago Vargem das Flores em Minas Gerais, represa Guarapiranga em São Paulo e região dos lagos no Rio de Janeiro) e sul (lago Campo Largo no Paraná, lagoa do Peri em Santa Catarina e lagoa Lomba do Sabão no Rio Grande do Sul).

O cloro é o agente oxidante utilizado com mais frequência nas estações de tratamento de água (ETA) devido a sua disponibilidade e eficiência na remoção de sabor e cor, o cloro pode apresentar questionamentos técnicos quando utilizado em águas com elevada concentração de SH devido a formação de THM (Montanha, 2007). Outro aspecto que pode contribuir para a redução de THM é a manutenção de residuais livre de cloro na saída da ETA em valores próximos dos 0,5 mg/L. A Portaria de consolidação nº 5 (2017) limita a concentração dos trihalometanos (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio) em 0,1 mg/L (Brasil, 2017) e os ácidos haloacéticos (AHA) em 0,08 mg/L e também a concentração de clorito para 1,0 mg/L.

O dióxido de cloro é usado efetivamente em ETA para oxidar ferro e manganês, para desinfecção, visando reduzir a formação de TAM, AHA, etc. A principal desvantagem do uso do dióxido de cloro como oxidante é a formação do íon clorito, regulamentado pela USEPA (2008) em 0,8 mg/L e em 0,2 mg/L pela Portaria de Consolidação nº 5 (Brasil, 2017). No Brasil, os trabalhos de Wiecheteck (2005), Paschoalato (2005) e Dantas *et al.*, (2008) comprovaram que o uso de dióxido de cloro contribui para a diminuição das concentrações de TAM e AHA quando comparado ao cloro e mostraram que as concentrações de AHA e de tricloroacetaldeído formados na pré-oxidação foram maiores que a de TAM.

As ETA que operam na tecnologia de ciclo completo e utilizam mananciais de água que apresentam cor verdadeira elevada devido à presença de matéria orgânica dissolvida (MOD) para obtenção de cor aparente remanescente inferior a 15 uH na água é recorrente o uso da etapa de pré-oxidação com o cloro, podendo ocorrer a formação de subprodutos orgânicos halogenados (SOH) nocivos à saúde, tais como os trihalometanos (TAM), os ácidos haloacéticos (AHA), as haloacetonas, os haloaldeídos, as halopirinas e o tricloroacetaldeído, sendo que os TAM e os AHA são citados na Portaria de Consolidação nº 5/2017. Com o objetivo de incentivar o uso da inter-oxidação e/ou de oxidantes alternativos, este trabalho investigou a remoção de COD em água com MOD, com os oxidantes cloro e dióxido de cloro nas etapas de pré e inter-oxidação.

MATERIAL E MÉTODOS

A água utilizada para este estudo foi coletada no rio Itapanhaú, localizado no município de Bertioga-SP, latitude 23°47'23.17"S e longitude 46° 3'29.23"O. O rio Itapanhaú pertence ao Parque Estadual da Serra do Mar, localizado no 11º Grupo de Unidades de Gerenciamento de Recurso Hídricos (UGRHs), sétima UGRHi-Baixada Santista, este manancial possui alto teor de matéria orgânica dissolvida (MOD) o que lhe confere coloração da ordem de 400 uH. Água de estudo foi coletada na época de chuvas intensas e foram caracterizadas de acordo com os principais parâmetros físico-químicos de qualidade de acordo com APHA *et al.* (2005).

Foram feitos ensaios em jarrest com coagulação, floculação e decantação para determinação das condições ótimas de coagulação com o cloreto férrico. Foram construídos os diagramas de coagulação para remoção de cor e de turbidez variando-se a dosagem de cloreto férrico e o pH de coagulação (por meio da adição de um alcalinizante hidróxido de sódio). As condições para os ensaios estão descritas na Tabela 1:

Tabela 1: Condições estabelecidas para realização dos ensaios em jar test.

Condições	Unidade	Água de estudo
Dosagem Coagulante Cloreto Férrico	mg/L	150 a 350
Dosagem de alcalinizante hidróxido de sódio	mg/L	34 a 112,5
gradiente de velocidade Mistura rápida	s ⁻¹	1000
Tempo de mistura rápida	s	30
gradiente de velocidade de Floculação	s ⁻¹	25
Tempo de floculação	min	25
Velocidade de sedimentação Vs1	cm/min	2,0
Velocidade de sedimentação Vs2	cm/min	1,0
Velocidade de sedimentação Vs3	cm/min	0,5
Filtração em papel		Whatman 40

Foram escolhidas condições da pré-oxidação e da inter-oxidação (dosagem x tempo de contato) para aplicação nos ensaios comparativos. Foram realizados 5 ensaios visando a comparação das diferentes configurações de tratamento na tecnologia de ciclo completo.

- Ensaio Comparativo 1: Coagulação, Floculação, Sedimentação e Filtração em Whatman 40;
- Ensaio Comparativo 2: Pré-oxidação com cloro, Coagulação, Floculação, Sedimentação e Filtração em Whatman 40;
- Ensaio Comparativo 3: Pré-oxidação com dióxido de cloro, Coagulação, Floculação, Sedimentação e Filtração em Whatman 40;
- Ensaio Comparativo 4: Coagulação, Floculação, Sedimentação, Inter-oxidação com cloro e Filtração em Whatman 40;
- Ensaio Comparativo 5: Coagulação, Floculação, Sedimentação, Inter-oxidação com dióxido de cloro e Filtração em Whatman 40.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sobre os resultados de caracterização das águas de estudo foi feita em triplicata e destacam-se aqueles que indiretamente indicam a presença de matéria orgânica dissolvida: COT, absorvância a 254 nm, cor verdadeira e oxigênio consumido. O pH ácido é decorrente da presença de ácidos húmico e fúlvicos, principais constituintes da MOD neste rio, conforme trabalho realizado por Sloboda *et al.* (2011). Os resultados da caracterização das águas de estudo são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização físico-química da água de estudo realizada em triplicata

Parâmetros	Água de estudo		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
pH	5,67	5,57	5,57
Carbono Orgânico Total (mg/L)	20,00	20,02	20,08
Cor Aparente (uH)	410	412	412
Cor Verdadeira (uH)	343	349	341
Turbidez (uT)	11,0	11,2	11,5
Oxigênio Dissolvido (mg/L O ₂)	7,2	7,2	7,3
Absorvância 254 nm (cm ⁻¹)	1,1591	1,1617	1,1609
<i>E. Coli</i> (UFC/100 mL)	200	130	500

Tal como esperado os valores de cor aparente apresentaram aproximadamente 400 uH. Todos os valores de turbidez permaneceram abaixo de 15 uT, inferindo-se que é umas das características de mananciais com presença de MOD. O rio Itapanhaú é um manancial de Serra, protegido, já eram esperadas baixas densidades de coliformes, conforme valores de *E. coli* obtidos para a água de estudo.

Ensaio comparativo 1

As condições de coagulação selecionadas para a água de estudo foram de 200 mg/L de cloreto férrico e 55 mg/L de Hidróxido de sódio, foram realizados ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em Whatman 40 e os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 3. Os valores de COD obtidos com a água de estudo filtrada resultaram acima do valor máximo recomendado por Di Bernardo e Dantas (2005), de 3 mg/L e a cor aparente resultou ligeiramente acima do máximo permitido pela Portaria de Consolidação nº 5 (2017) na água tratada, de 15 uH.

Ensaio comparativo 2

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados comparativos empregando-se o cloro na etapa de pré oxidação, com as dosagens e tempos de contato de: 10; 25 e 35 mg/L e 30 e 90 minutos respectivamente, coagulação, floculação, decantação e filtração em Whatman 40.

Ensaio comparativo 3

Com as dosagens e tempos de contato selecionados em ensaios preliminares foram feitos os ensaios comparativos, composto pelas etapas de pré-oxidação com dióxido de cloro nas dosagens: 1,5; 10 e 20 mg/L e tempos de contato de 30 e 90 minutos, coagulação, floculação, decantação e filtração em Whatman 40. Na Tabela 5 estão apresentados os resultados comparativos empregando-se o cloro na etapa de pré-oxidação.

Ensaio comparativo 4

Com as dosagens e tempos de contato selecionados em ensaios preliminares foram feitos os ensaios comparativos, composto pelas etapas de inter-oxidação com cloro nas dosagens: 3,0; 5,0 e 7,0 mg/L e tempos de contato de 5 e 30 minutos, coagulação, floculação, decantação e filtração em Whatman 40. Na Tabela 6 estão apresentados os resultados comparativos empregando-se o cloro na etapa de pré oxidação.

Tabela 3: Resultados do ensaio comparativo água de estudo

		Ensaio 1	Ensaio 2 (Réplica)
Água coagulada	pH	4,59	4,32
Água decantada Vs1= 2,0 cm/min	Turbidez (uT)	3,59	4,01
	Cor aparente (uH)	145	170
Água decantada Vs1= 1,0 cm/min	Turbidez (uT)	2,92	3,05
	Cor aparente (uH)	110	77
Água decantada Vs3= 0,5 cm/min	Turbidez (uT)	1,10	1,70
	Cor aparente (uH)	51	30
Água Filtrada	Cor aparente uH	16	15
	Tubridez (uT)	0,35	0,27
	Abs 254 nm (cm ⁻¹)	0,0742	0,0757
	COD (mg/L)	5,205	3,889

Tabela 4 Resultados do ensaio comparativo com uso de Cloro na pré-oxidação

Condições	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5
Dosagem de produtos					
Pré Cloro (mg/L)	10	25	25	35	35
Hidróxido de sódio (mg/L)	58,2	53,8	53,8	48,2	48,2
Cloreto Férrico (mg/L)	200	200	200	200	200
Tempo de Contato (min.)	90	30	90	30	90
Residual cloro (mg/L)	0,43	2,5	0,15	8,7	3,70
Água Decantada					
pH de coagulação	4,15	4,71	4,35	4,42	4,10
Veloc. Vs3 = 5 cm/min					
Turbidez (uT)	1,04	1,99	1,50	1,90	14,8
Cor aparente(uH)	50	70	45	60	56
Cloro residual (mg/L)	0,06	0,07	0,05	0,87	0,05
Água Filtrada (Whatman 40)					
Turbidez (uT)	0,26	0,49	0,68	0,35	0,46
ABS 254 nm	0,0346	0,0745	0,0545	0,0494	0,0488
COD (mg/L)	3,735	5,951	4,860	6,030	5,191

Tabela 5 Resultados do ensaio comparativo com uso de Dióxido de cloro na pré-oxidação

Condições	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5
Dosagem de produtos					
Pré Dióxido Cloro (mg/L)	1,5	10	10	20	20
Hidróxido de sódio (mg/L)	58	91	91	123	123
Cloreto Férrico (mg/L)	200	200	200	200	200
Tempo de Contato (min.)	90	30	90	30	90
Residual cloro (mg/L)	0,16	1,02	0,81	5,15	3,10
Água Decantada					
pH de coagulação	4,25	4,41	4,23	4,29	4,24
Veloc. Vs3 = 5 cm/min					
Turbidez (uT)	1,10	1,80	2,44	2,33	2,24
Cor aparente(uH)	10	15	32	25	35
Dióxido residual (mg/L)	0,13	0,96	0,60	2,11	1,39
Água Filtrada (Whatman 40)					
Turbidez (uT)	0,25	0,23	0,35	0,26	0,21
ABS 254 nm	0,0349	0,0573	0,0631	0,0765	0,0770
COD (mg/L)	2,678	3,026	3,417	3,915	4,203

Tabela 6 Resultados do ensaio comparativo com uso de cloro na inter-oxidação

Condições	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6
Dosagem de produtos						
Inter Cloro (mg/L)	3,0	3,0	5,0	5,0	7,00	7,00
Tempo de Contato (min.)	5	30	5	30	5	30
Água Decantada						
pH de coagulação	4,59	4,63	5,05	4,91	5,44	5,25
Cloro residual (mg/L)	0,64	0,32	0,42	0,15	2,46	1,98
Água Filtrada (Whatman 40)						
Turbidez (uT)	0,40	0,26	0,43	0,30	0,29	0,22
Cor aparente(uH)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
ABS 254 nm	0,0067	0,0071	0,0082	0,0069	0,0068	0,0074
COD (mg/L)	2,266	2,985	3,002	3,400	3,908	4,000

Ensaio comparativo 5

Com as dosagens e tempos de contato selecionados em ensaios preliminares foram feitos os ensaios comparativos, composto pelas etapas de inter-oxidação com dióxido de cloro nas dosagens: 1,5; 2,5 e 3,5 mg/L e tempos de contato de 5 e 30 minutos, coagulação, floculação, decantação e filtração em Whatman 40. Na Tabela 7 estão apresentados os resultados comparativos empregando-se o cloro na etapa de pré oxidação.

Tabela 7 Resultados do ensaio comparativo com uso de Dióxido de cloro na inter-oxidação

Condições	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6
Dosagem de produtos						
Inter Dióxido Cloro (mg/L)	1,5	1,5	2,5	2,5	3,5	3,5
Tempo de Contato (min.)	5	30	5	30	5	30
Água Decantada						
pH de coagulação	3,81	3,82	3,66	3,69	3,55	3,50
Dióxido residual (mg/L)	0,42	0,38	0,81	0,78	1,40	1,37
Água Filtrada (Whatman 40)						
Turbidez (uT)	0,40	0,35	0,40	0,46	0,26	0,57
Cor aparente(uH)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
ABS 254 nm	0,0101	0,0118	0,0134	0,0133	0,0176	0,0193
COD (mg/L)	2,876	2,672	3,240	2,769	3,180	3,562

Na tabela 8 pode-se verificar o resumo dos ensaios comparativos analisando a redução do COD.

Tabela 8: Comparativo de ensaios, eficiência de remoção de COD

Tabela 07: Comparativo de ensaios, eficiência de remoção de COD									
Ensaio	Água	Jarro	Jarro	Jarro	Jarro	Jarro	Jarro	Média	Eficiência de remoção
	Bruta	1	2	3	4	5	6	Aritmética	
COD (mg/L)									
Pré - Cloro	20,033	3,735	5,951	4,86	6,03	5,191	-	5,1534	74,28%
Inter-Cloro		2,678	3,026	3,417	3,915	4,203	-	3,4478	82,79%
Pré - Dióxido de Cloro		2,266	2,985	3,002	3,400	3,908	4	3,2602	83,73%
Inter - Dióxido de Cloro		2,876	2,672	3,240	2,769	3,180	3,562	3,0498	84,78%

CONCLUSÕES

A pré-oxidação e inter-oxidação com cloro mostrou eficiência de remoção que variou entre 74,28% a 82,79%, já na pré-oxidação e inter-oxidação com dióxido de cloro a eficiência de remoção observada foi de 83,73% a 84,78%. Neste estudo o uso de dióxido de cloro aumentou a eficiência de remoção de COD da água filtrada. Como os valores de COD da água filtrada foram maiores com o uso da pré-oxidação com cloro, acredita-se que pode ter havido quebra das moléculas de MOD devido a ação do cloro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 th edition. Washington, USA, 2012.
2. BRASIL. Ministério da Saúde (MS). *Portaria de Consolidação nº 5, Anexo XX, de 28 de setembro de 2017*.
3. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B.; VOLTAN, P. E. N.. Métodos e técnicas de tratamento de água. São Carlos-SP: LdiBe Editora, 2017. 1246p.
4. MONTANHA, W.A.A. (2007). Estudo da formação de subprodutos orgânicos halogenados na pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro em água contendo substância húmica. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, 72p.
5. SLOBODA, E. (2007). Influência do tamanho molecular aparente das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, Brasil.