

I-253 - INATIVAÇÃO DE COLIFORMES E FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM ESGOTO SANITÁRIO TRATADO

Débora Ester Santos Fialho ⁽¹⁾

Bióloga pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-Minas), especialista em Engenharia Ambiental pela Faculdade de Engenharia de Minas Gerais (FEAMIG) e Mestre em Tecnologias e Inovações Ambientais pela Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Fátima Resende Luiz Fia ⁽²⁾

Engenheira Agrícola pela Universidade Federal de Lavras (UFLA), Mestre e Doutora em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Isael Aparecido Rosa ⁽³⁾

Químico pela Universidade Federal de Alfenas, Mestre em Química Orgânica pela Universidade Federal de Alfenas e Doutor em Química Orgânica pela Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Gabriela de Luzia Barros Mesquita ⁽⁴⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Endereço ⁽¹⁾: Câmpus Universitário - Caixa Postal: 3037 - Lavras - Minas Gerais - Brasil - CEP.: 37200-000 - (35) 3829-1184 – e-mail: debora.fialho@gmail.com

RESUMO

A cloração de águas é um processo de desinfecção que visa aumentar a segurança sanitária da água deixando-a livre de patógenos. O cloro é um desinfetante eficiente, de baixo custo e fácil aplicação, apresentando capacidade de formar residual além de uma série de outros benefícios. Entretanto, em contato com substâncias húmicas e fúlvicas presentes na matéria orgânica dissolvida da água, pode reagir levando à formação de diversos subprodutos da cloração que são potencialmente carcinogênicos. O presente trabalho avaliou a inativação de coliformes totais e termotolerantes bem como a formação do clorofórmio, trihalometano formado a partir da reação do metano com o cloro, em efluente tratado por uma estação de tratamento de esgoto que objetiva o reúso desta água principalmente para irrigação de jardins. Após ensaios variando a carga orgânica e o tempo de contato do efluente com o cloro, não foi observada formação de clorofórmio utilizando-se doses de cloro, cujo residual inicial variou de 0,47 a 2,09 mg L⁻¹ e o tempo de contato, de 1 a 21 horas. A dose de cloro utilizada na estação foi suficiente para inativação total dos coliformes do efluente. Os altos teores de nitrogênio amoniacal das amostras e a complexidade da matriz do afluente são as prováveis causas da não formação do trihalometano avaliado.

PALAVRAS-CHAVE: Trihalometano, Triclorometano, Clorofórmio, Inativação de Coliformes.

INTRODUÇÃO

A cloração é um processo de desinfecção amplamente conhecido e utilizado no Brasil para tratamento de águas. Isto porque o cloro na forma de hipoclorito apresenta ampla atividade antimicrobiana, ação bactericida rápida, facilidade de uso, solubilidade em água, estabilidade relativa, nenhuma toxicidade relativa em baixas concentrações de uso, nenhum resíduo tóxico, capacidade de formar residual, sem coloração e baixo custo (RUTALLA; WEBER, 1997).

A cloração, seja por meio de hipoclorito de sódio ou de cálcio, torna a água mais segura e livre de patógenos já que extermina microrganismos como vírus e bactérias impedindo a disseminação de diversas doenças de veiculação hídrica.

O aumento do consumo da água e a crescente demanda por este recurso têm levado ao desenvolvimento de alternativas que disponibilizem água de qualidade para suprir estas necessidades. O reúso de água é uma das alternativas que tem chamado à atenção neste sentido, pois disponibiliza água principalmente para usos menos nobres aumentando assim a disponibilidade das águas de melhor qualidade para os fins que a exijam.

Neste contexto, para garantir a inativação de microrganismos, ampliando as possibilidades de uso da água, a cloração com hipoclorito tem se mostrado uma alternativa economicamente viável e eficiente.

Apesar dos benefícios, o uso de hipoclorito de sódio como desinfetante traz alguns inconvenientes. Se combinado com compostos halogênicos, constituintes dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes na matéria orgânica dissolvida de origem vegetal, pode levar a formação subprodutos da cloração. Dentre estes subprodutos, encontram-se os trihalometanos (THM) (BRASIL, 2007; HUA e YEATS, 2009).

Os THM são compostos derivados do metano associado com os halogênios bromo, iodo e cloro, de forma independente ou associados, cuja fórmula geral é CHX_3 (SILVA; MELO, 2015).

A reação de formação dos THM ocorre por meio da substituição dos hidrogênios do metano por um, dois ou pela combinação dos três halogênios supracitados formando triclorometanos ou clorofórmio (CHCl_3), triiodometano (CHI_3), tribromometano (CHBr_3) ou ainda a combinação de dois ou três halogênios formando o bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl), dicloroiódometano (CHCl_2I), clordiiodometano (CHClI_2), dibromoiódometano (CHBr_2I), bromodiiodometano (CHBrI_2) bromocloroiódometano (CHClBrI) (TOMINAGA; MIDIO, 1999).

Há algumas variáveis extremamente importantes que definem a formação de THM, tais como pH, concentração de cloro, temperatura, tempo de contato e a presença de outras substâncias oxidantes que podem competir com o cloro ou funcionarem como deodorantes (SILVA; MELO, 2015).

Os trihalometanos são potencialmente carcinogênicos e por esta razão, diversos órgãos pelo mundo limitam as quantidades desses compostos em água potável. A Organização Mundial da Saúde recomenda que não se ultrapasse o limite de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de trihalometanos presentes em água potável. Órgãos internacionais, como a USEPA são ainda mais restritivos e recomendam concentrações ainda menores ($0,08 \text{ mg L}^{-1}$). No Brasil, não há legislação específica para padrão de qualidade da água de reúso, entretanto, em Minas Gerais, a Deliberação Normativa COPAM/CERH nº 01/2008 apresenta, dentre outros, os padrões de lançamento de efluentes e permite que o lançamento de clorofórmio ocorra na proporção de 1 mg L^{-1} (MINAS GERAIS, 2008).

O clorofórmio é geralmente o THM mais encontrado em pesquisas que avaliam a formação de subprodutos da cloração (MEYER, 1994). Por ser altamente volátil e lipossolúvel, as formas de exposição ao clorofórmio podem ser das mais diversas, desde que haja algum contato com a água que o contenha. Ele pode ser absorvido por meio de inalação, pela pele ou por ingestão. Após ser absorvido, o clorofórmio acumula-se em tecidos com maior teor de gordura podendo também atravessar a barreira placentária e de ser absorvido pelo feto ou passar para a criança por meio do leite materno (TOMINAGA; MIDIO, 1999).

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a inativação de coliformes utilizando hipoclorito de cálcio e a consequente formação do trihalometano, especificamente o clorofórmio, em diferentes tempos de contato assim como a formação de clorofórmio em diferentes concentrações de matéria orgânica com tempo de contato e dose de cloro constante.

METODOLOGIA

Foram realizados dois ensaios de cloração no esgoto sanitário tratado pela Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da Universidade Federal de Lavras em Minas Gerais, sendo o primeiro ensaio realizado no próprio clorador da ETE e o segundo, realizado em laboratório por meio de ensaios de cloração do esgoto bruto em diferentes concentrações de efluente, e consequentemente, de matéria orgânica.

Para o primeiro ensaio, utilizou-se uma solução de hipoclorito de cálcio com concentração de $2,6 \text{ g L}^{-1}$. A solução foi lançada no efluente por meio da bomba dosadora eletromagnética digital do sistema de cloração da ETE, da marca Digital Tekna TPG 600, a uma vazão de 10,8 litros de solução por hora.

A ETE funciona em regime de batelada com vazão média de saída do efluente de 11m³ por hora. O tanque de cloração possui volume útil de 31,5m³ e tempo de detenção hidráulica projetada de 30 minutos. As amostras foram coletadas em garrafas de vidro âmbar de 1L e tiveram os dados de cloro residual aferidos imediatamente após a coleta pelo método DPD colorimétrico por meio de um colorímetro portátil. Uma alíquota da amostra foi coletada em frasco estéril de 70 mL para análise de coliformes pelo método de tubos múltiplos conforme metodologia Standard Methods (APHA, 2005).

Para o primeiro ensaio, foram analisados seis tempos de contato com intervalos de 4 horas entre cada um deles, sendo o primeiro, 1 hora após a coleta e as demais amostras analisadas 5h, 9h, 13h, 17h e 21 horas respectivamente. Passados os intervalos de tempo de contato, foi medido o cloro residual e uma parcela da amostra foi colocada em um frasco com decolorante mais mistura tampão e refrigerada até o momento da extração para análise de formação de THM.

Para o segundo ensaio, foram coletados 5 litros de amostra de esgoto bruto. Uma solução de 2,6g L⁻¹ de cloro foi preparada para o teste de demanda de cloro e cloração das amostras. Após realização do teste de demanda de cloro, observou-se que a dose de cloro necessária para um residual de 0,5mg L⁻¹ na amostra, seria de 5,2mg L⁻¹ de cloro total na solução cloradora.

Da amostra de esgoto bruto foram preparadas quatro diluições e estas foram acondicionadas em frasco de winkler, sendo que o primeiro frasco continha 100% de amostra (esgoto bruto), o segundo 75%, o terceiro 50% e o quarto 25% de esgoto bruto.

Após a diluição das amostras, adicionou-se 0,4 mL da solução de cloro em cada frasco contendo 200 mL de amostra ou diluídos, sendo posteriormente tampados com rolha de vidro, de forma que não houvesse contato com oxigênio, e mantidos no escuro por 4 horas em temperatura ambiente. Após esse procedimento, as amostras foram transferidas para o frasco de extração contendo a mistura de tampão e decolorante e refrigeradas a 4°C até o dia da extração para análise de THM.

Antes da aferição do cloro residual, uma parcela da amostra foi centrifugada por 5 minutos a 400rpm, a fim de que os sólidos fossem separados da porção aquosa diminuindo assim a interferência destes na medição pelo método de DPD colorimétrico. O sobrenadante foi extraído e feita a leitura do cloro residual.

Extração e análise:

A extração e análise do clorofórmio trihalometanos foram realizadas conforme metodologia EPA 551.1. Considerando as características do efluente, dos três halogênios formadores de trihalometanos, apenas o clorofórmio foi avaliado.

A extração foi feita por extração líquido-líquido utilizando como solvente orgânico o Methyl-t-butyl ether (MTBE). Dois µL do extrato foram então injetados num GC equipado com uma coluna capilar de sílica fundida e detector de captura de elétrons para a separação e análise linearizada da Temperatura do injetor de 200°C e temperatura do detector de 290°C. A calibração padrão procedimento foi utilizada para quantificar o analito no método.

As análises de DQO e Nitrogênio amoniacal foram realizadas conforme metodologia Standard Methods (APHA, 2005)

RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados de DQO, nitrogênio amoniacal, cloro residual e coliformes totais e termotolerantes estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Para o primeiro ensaio, observou-se o decaimento do cloro residual com o passar das horas de contato atingindo um percentual de menos de 18% do cloro total aplicado inicialmente na amostra após o tempo de contato de 21 horas. Comparando-se a DQO inicial com a DQO após 21 horas, foi observada uma redução de

pouco menos de 36%. Foi encontrado um valor relativamente alto para o nitrogênio amoniacal por se tratar de efluente tratado.

Com relação aos THM não foi verificada a formação dentro dos limites de detecção do método. Ensaios preliminares mostraram que o efluente tratado, antes de receber a cloração apresentava o número mais provável (NMP) de coliformes totais de 49×10^5 NMP/100mL. A dose de cloro aplicada foi suficiente para exterminar os coliformes totais e termotolerantes da amostra.

Tabela 1: Resultados obtidos no primeiro ensaio de cloração para avaliação da formação de THM em diferentes tempos de contato com o cloro.

Variáveis analisadas	Tempo de contato com o cloro					
	1h	5h	9h	13h	17h	21h
DQO (mg L^{-1})	64,00	52,57	54,86	41,14	34,29	41,14
Nitrogênio amoniacal (mg L^{-1})	75,28	-	-	-	-	-
Clorofórmio	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Coliformes totais (NMP/100mL)	n.d	-	-	-	-	-

Considerando uma situação de cloração em laboratório e diferentes concentrações de DQO, o segundo ensaio apresentou um cloro residual condizente com a diluição do efluente, sendo encontrados valores maiores onde o efluente estava mais diluído. Os valores de nitrogênio amoniacal foram menores que os apresentados no esgoto tratado utilizado no primeiro ensaio, entretanto, as amostras não foram coletadas no mesmo dia fato que impede a inferência de alguma relação com a amônia presente no efluente de entrada da ETE com o efluente tratado. Novamente não foi detectada a formação de clorofórmio com a dose de $5,2 \text{mg L}^{-1}$ de cloro e tempo de contato de 4 horas.

Tabela 02: Resultados obtidos no segundo ensaio para avaliação da formação de THM em diferentes concentrações de matéria orgânica e tempo de contato de 4 horas.

Variáveis analisadas (mg L^{-1})	Percentual de efluente na diluição do esgoto			
	100%	75%	50%	25%
Cloro residual	0,5	0,6	0,9	1,3
DQO	146,3	118,9	86,9	36,6
Nitrogênio amoniacal	17,0	12,1	7,3	2,4
THM	n.d	n.d	n.d	n.d

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A dose de cloro utilizada pela ETE em estudo atendeu a recomendação de cloro residual apresentada pela NBR 12209/2011 que é de pelo menos $0,5 \text{mg L}^{-1}$ após um tempo de contato mínimo de 30 minutos (ABNT, 2011).

No primeiro ensaio, os valores de DQO indicam que o efluente tratado e clorado apresenta baixas concentrações de matéria orgânica. Apesar disso, os valores de nitrogênio amoniacal são considerados altos segundo Gonçalves e Souza (1997).

Para Von Sperling, (1997) as causas de excesso de amônia no efluente de uma ETE podem estar associadas a inibição do crescimento das bactérias nitrificantes pela presença de substâncias tóxicas inibidoras. Considerando que a ETE em estudo recebe efluente proveniente de laboratórios, é possível que alguns resíduos químicos tóxicos às bactérias estejam presentes nesse efluente, interferindo no tratamento.

Meyer, (1994) explica que “quando existem, na água, amônia e compostos amoniacais, com a adição de cloro são formados compostos clorados ativos, denominados cloraminas. O cloro sob a forma de ácido hipocloroso

combina-se com a amônia presente na água, formando as cloraminas”. Para que as cloraminas sejam formadas, o cloro é consumido pelo nitrogênio amoniacal até que não haja mais amônia disponível.

De acordo com Hua e Yeats (2009) e Sun et al. (2009), a formação de cloraminas ocorre predominantemente quando há a relação inferior a 5:1 entre cloro e nitrogênio. Como os dados de nitrogênio amoniacal foram aferidos após a cloração, o cloro presente provavelmente foi completamente consumido e o residual presente estava em forma cloro residual combinado (cloramina), justificando assim a ausência na formação de triclorometano.

Dentre as cloraminas, apenas a monocloramina e a dicloramina possuem poder de desinfecção, mas ainda assim, elas são oxidantes mais fracos e apresentam menor poder de desinfecção do que o cloro livre, necessitando de maior tempo de contato para inativação de microrganismos (BRASIL, 2007).

A ETE foi projetada para tratar 800m³ por dia e atualmente trabalha com menos da metade de sua capacidade máxima. Por esta razão, é provável que o tempo de detenção hidráulico de projeto do tanque de cloração, que é de 30 minutos, na realidade seja um período de tempo maior. Soma-se a isto, o fato que a estação funciona em regime de bateladas e há um intervalo entre a chegada de cada afluente, aumentando a pausa do efluente no tanque de cloração.

Considerando a completa inativação dos coliformes totais e termotolerantes, a soma dos fatores supracitados forneceu o tempo de contato necessário para que a cloramina exercesse seu poder de desinfecção.

No segundo ensaio, é possível que o tempo de contato de 4 horas não tenha sido suficiente para formação de clorofórmio.

Para Meyer, (1994), uma grande quantidade de compostos orgânicos presentes na água pode exercer influência no consumo de cloro, dependendo da quantidade de cloro disponível e do tempo de reação. É provável que haja algum composto no efluente que esteja inibindo a formação de triclorometano sugerindo que análises complementares podem ser esclarecedoras.

CONCLUSÕES

A complexidade da matriz dessa água por conter compostos oxidantes que competem com o cloro podem ter dificultado ou mesmo retardando a formação de THM em situações de pequenas doses de cloro e relativamente curto tempo de contato.

A deficiência na nitrificação do sistema de tratamento estudado provavelmente influenciou a não formação de THM em até 21 horas de contato já que o afluente continha quantidades significativas de amônia.

As cloraminas que provavelmente foram formadas, apesar de serem oxidantes mais fracos, foram suficientes para provocar a inativação de coliformes, provavelmente porque o tempo de detenção hidráulica de projeto da ETE em estudo está subestimado já que a estação ainda não funciona em seu limite máximo de projeto e o intervalo existente entre as bateladas de afluente, aumenta o TDH do tanque de cloração, fazendo com que as cloraminas permaneçam no sistema tempo suficiente para inativar os coliformes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION/AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th, Washington DC, USA.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 12209. Elaboração de projeto hidráulico-sanitários de estação de tratamento de esgotos sanitários. Rio de Janeiro, 2011.
3. BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano. - Brasília: Funasa, 2007. 126 p.: il.

4. GONÇALVES, F. B., SOUZA, A. P. Disposição oceânica de esgotos sanitários: história e prática. Rio de Janeiro: *ABES*, 1 ed. 1997.
5. HUA, G; YEATS, S. Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment. Florida Water Resources Conference. April, 2009.
6. MEYER, S.T. O Uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Caderno de Saúde Pública*, v. 10(1), p. 99-110, 1994.
7. MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Executivo, Belo Horizonte, 2008.
8. RUTALA, W. A.; WEBER, D. J. Uses of Inorganic Hypochlorite (Bleach) in Health-Care Facilities. *Clinical Microbiology Reviews*, Oct. 1997, p. 597-610
9. SILVA, B. H. L.; MELO, M. A. B. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de bäcklund. *Química Nova*, v.38, n. 3, p.309-315, 2015.
10. SUN, Ying-Xue; WU, Qian-Yuan; HU, Hong-Ying; TIAN, Jie. Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. *Chemosphere*, V. 76 (5), 631-637, 2009.
11. TOMINAGA, M. Y; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Revista de Saúde Pública*, 33 (4), p. 413-21, 1999.
12. VON SPERLING, M. Lodos ativados - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte, UFMG. 416 p. 1997.
13. ZAINUDIN, F. M.; HASAN, H. A.; ABSULLAH, S. R. S. Caracterização dos níveis de trihalometanos (THMs) em águas superficiais, águas residuais domésticas e industriais. *Jornal de Ciência e Tecnologia Ambiental*, 9: 268-276, 2016.